LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

GIFT OF
MRS. ELLEN CLARK BERTRAND

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XXXVII.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1841.

Digitized by Google

Justus Liebig's annalen der chemie

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LIV.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXII.

Unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und ***Justus Liebig.***

(Mit einer lithographirten Tafel.)

1819

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1841.

Digitized by Google

QD
1
.L7
364084
v.37-38
1841

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XXXVII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Untersuchungen über die Kakodylreihe. Von Rob. Bunsen. .	1
I. Niedere Verbindungsstufen des Kakodyls.	6
A. Amphigenverbindungen des Kakodyls.	—
1. Kakodyloxyd.	—
2. Kakodylsulfür.	16
3. Kakodylselenür.	21
B. Haloidverbindungen des Kakodyls.	25
4. Kakodylcyanür.	—
5. Kakodylchlorür.	31
6. Wasserhaltiges Kakodylchlorür.	34
7. Kakodyljodür.	35
8. Kakodylbromür und 9. Kakodylfluorür.	38
C. Oxyhaloidsalze des Kakodyls.	—
10. Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd.	40
11 Quecksilberbromid-Kakodyloxyd.	48
12. Basisches Chlorkakodyl.	49
13. Basisches Bromkakodyl.	52
14. Basischer Jodkakodyl.	54
Ueber das krokonsaure Kupferoxyd. Von Leopold Gmelin in Heidelberg.	58
Ueber den Chloroxaläther und die daraus hervorgehenden Verbindungen. Von J. Malaguti.	66
Ueber die Natur der schwarzen Substanz, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei höherer Temperatur entsteht. Von O. L. Erdmann. (Vom Verfasser mitgetheilt.)	83

Digitized by Google

Seite

Ueber das Vorkommen des Humins und der Huminsäure im Pflanzenreiche. Von H. Lucas, Apotheker in Arnstadt. . . . 90

Ueber den Werth einiger in der Umgegend von Cassel vorkommenden Braunkohlen. Von Ernst Kühnert. 94

Ueber den gelben Farbstoff der Quercitronrinde. Von Dr. P. A. Bolley in Aarau. 101

Analyse des Nordsee-Wassers. Von G. Clemm. 111

Chemische Notizen. Von Dr. Rudolph Böttger. 113

I. Ueber die Bestandtheile und die Anfertigung geräuschlos verbrennender Streichzündhölzer. . . . . —

II. Ueber die Reduction platinhaltiger Flüssigkeiten und Salze mittelst Zink. 116

III. Ueber die Oxydation des Alkohols mittelst Chromsäure . . 117

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel 119

Ueber eine der Myrrhe ähnliche, natürliche Substanz und den darin enthaltenen eigenthümlichen Stoff. Von L. A. Planche. 121

Ueber Alkoholgehalt der Weine. Von Christison. 125

Zweites Heft.

Ueber das Verhalten der Metalle und einiger Verbindungen derselben zum Ammoniak bei höherer Temperatur Von A. Schroetter, Professor der Chemie und Physik am Joanneum zu Grätz (Hierzu die Tafel). 129

Ueber das feste Fett der Muskatbutter. Von Lyon Playfair. . 152

Ueber das Kartoffelfuselöl. Von A. Cahours. (Zweite Abhandl.) 161

Ueber die wachsartige Materie des Zuckerrohrs. Von Avequin, Apotheker in Neu-Orleans. 170

Ueber die Zusammensetzung des Cerosin's. Von J. Dumas. . . 173

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die wasserfreie Camphorsäure. Von Ph. Walter. 175

Untersuchungen über das Terpentinöl. Von M. Deville. . . . 176

Notiz über das Bergamottöl. 197

Digitized by Google

Seite

Notiz über die Naphtalinschwefelsäuren. . . . . —

Darstellung des Veratrumsäure-Aethers. Von Dr. Heinrich Will. 193

Ueber Concretionen, welche sich im Blinddarm eines Pferdes gebildet hatten. Von E. Schweikert, Apotheker in Dingelstädt. 200

Verfahren zur Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure. Von Dr. R. W. Glover in Newcastle. 201

Neues, mittelst Jod und Aetznatron erhaltenes Salz. Von Fr. Penny. 202

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf chlorsaures, jodsaures und bromsaures Kali und Natron. Von Demselben. . . 203

Eine kleine Notiz zur Construction einiger Volta'schen Apparate. Von Professor Bolley in Aarau. 206

Kupferhaltige Manna. 210

Die pharmakognostisch-pharmaceutische Sammlung des Professors Dr. Th. Martius in Erlangen. 211

Ueber einen zeitgemäßen Fortschritt in der höheren Bildung. Von Dr. C. Dilthey. 221

Grundriß der Chemie von F. Wöhler. Zweiter Theil, organische Chemie. Berlin. 165 Seiten in 8. 244

Anzeige des pharmaceutisch-chemischen Instituts von Dr. H. Wackenroder in Jena. 248

Drittes Heft.

Verhalten der Fette gegen Metalloxyde; Seifen und Pflaster. Von Justus Liebig. 249

Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Von F. Wöhler. 263

Ueber die Zusammensetzung des Guano. 285

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die fetten Säuren. Von C. Bromeis. 292

Ueber den Fichtelit (eine neue Art Bergtalg). Von Demselben. 304

Eigenschaften der Catechusäure; nach Untersuchungen. Von H. Wackenroder. 306

Ueber Catechin. Von Constantin Zwenger. 320

Seite

Ueber die Zusammensetzung des Catechins. Von Robert Hagen. 81

Bemerkungen über das Arsenikwasserstoffgas. Von Heinrich Rose. 81

Einwirkung des Chlors auf Chlorisatin und Bichlorisatin. Von O. L. Erdmann. (Briefliche Mittheilung an J. L.) 84

Chemische Notizen. Von Fr. Rochleder. 88

Ueber das Chromsulfuret. Von O. Harten. 91

Ueber das Sarcocollaharz. Von Prof. Johnston. 93

Untersuchung der Monesia-Rinde. Von Derosne, O. Henry und J. F. Payen. 95

Ueber die Darstellung von flüssiger und fester Kohlensäure. Von Mitchell. 98

Ueber die Quantität der im gesunden und kranken Zustande ausgeathmeten Kohlensäure. 100

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVII. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Kakodylreihe;

von *Rud. Bunsen.*

In der nachstehenden Arbeit habe ich einen Theil der mannigfaltigen Produkte zusammengestellt, welche aus der Zersetzung des Alkarsins hervorgehen. Beachtenswerth durch die Eigenthümlichkeit ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens, stellen sie sich als Glieder einer ebenso ungewöhnlichen als ausgedehnten Verbindungsreihe dar, welche für die Kenntnifs der organischen Verbindungsgesetze überhaupt nicht ohne Interesse ist.

Die einfache Beziehung, welche diese Glieder verknüpft, erscheint als der unmittelbare Ausdruck beobachteter Thatsachen, und führt zu einer Ansicht über die Constitution dieser Körperklasse, welche in dem Verhalten der unorganischen Elemente eine Stütze findet, die jede andere Betrachtungsweise auszuschliefsen scheint.

Ueberblicken wir diese Körpergruppe, so erkennen wir darin ein unveränderliches Glied, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$C_4\ H_{12}\ As_2$$

repräsentirt wird, welche also rücksichtlich der relativen Zahl ihrer Atome, aber nur rücksichtlich dieser, einem Weinalkohol entspricht, in welchem das Sauerstoffatom durch ein

halbes Aequivalent Arsenik ersetzt ist. Die constituirenden Elemente dieses Gliedes, durch eine vorwaltende Verwandtschaft mit einander vereinigt, nehmen nur in ihrer Gesammtheit Theil an den Zersetzungserscheinungen, welche diese Stoffe charakterisiren. Sie bilden in ihrer Verbindung eine jener höheren Einheiten, die wir organische Atome oder Radikale nennen, und die gleich den Ziffern unsers Zahlensystems ihren Rang in den Combinationen der organischen Elemente behaupten, ohne sich den Gesetzen der ursprünglichen Einheit entziehen zu können, aus deren Aggregation sie entstanden. Die im Gebiete der organischen Chemie fast beispiellose Verwandtschaftskraft, mit der dieses Radikal begabt ist, die Leichtigkeit, mit der es von einer Substanz auf die andere übertragen werden kann, die multiplen Verhältnisse, in denen es mit den Metalloiden zusammentritt, vor Allem aber der elektrochemische Charakter der daraus entspringenden Verbindungen, führt uns hier den Fall einer Uebereinstimmung in den Gesetzen der organischen und unorganischen Verbindung vor Augen, der vielleicht nicht ohne Einfluss auf die Ansichten in einer Wissenschaft seyn dürfte, die ihre Vorstellungen fast nur mit den Waffen der Analogie bekämpfen und behaupten kann. Die Schwierigkeiten, welche die Analyse dieser Stoffe darbietet, machen es nöthig, ehe ich mich zur Betrachtung selbst wende, einige allgemeine Bemerkungen, über die bei der Untersuchung derselben befolgten Methoden voranzuschicken.

Die Oxydation des Arseniks erfolgt durch Salpetersäure nur unvollkommen und lässt sich daher nur in der Glühhitze ohne Verlust ausführen. Weder Kupferoxyd noch solche Stoffe, welche bei dem Erhitzen Sauerstoff ausgeben, können dabei als Verbrennungssubstanzen benutzt werden, weil im ersten Falle die Trennung des Kupfers vom Arsenik unüberwindliche Schwierigkeiten darbietet, im andern gefahrvolle

Explosionen unvermeidlich sind. Ich habe mich dazu eines geschmolzenen Gemenges von Glaubersalz mit zweifach schwefelsaurem Natron und Glaspulver bedient. Noch besser gelingt der Versuch durch Anwendung von Zinkoxyd oder arsenikfreiem Nickeloxyd. Um dieses in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten, bedient man sich am zweckmäfsigsten des reinen schwefelsauren Salzes, welches in der strengsten Weifsglühhitze, ohne zu schmelzen, seine Säure verliert und das Oxyd in Gestalt eines äufserst zarten Pulvers zurückläfst, welches noch bei Weitem voluminöser ist, als das auf ähnliche Weise aus dem salpetersauren Salze bereitete Kupferoxyd. Wendet man zu dieser Darstellung das käufliche Nickel an, so darf man nie versäumen, mindestens acht bis zehn Tage lang einen Strom Schwefelwasserstoff durch die abwechselnd erwärmte schwefelsaure Auflösung des Metalls zu leiten, da dasselbe gewöhnlich Spuren von Molybdän enthält, welches sich nur äufserst schwierig durch Schwefelwasserstoff vollständig entfernen läfst. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs eignet sich diese Verbrennungssubstanz nicht, da sie, was man kaum erwarten sollte, nur das Arsenik, nicht aber diese Stoffe vollständig oxydirt. Um jeden Verlust zu vermeiden, läfst man das Verbrennungsrohr einige Zoll weit aus dem Ofen hervorstehen und verbindet es mit einem Wasser enthaltenden Liebig'schen Condensator. Eine unvollständige Verbrennung des Arseniks, die man bei einer gut ausgeführten Operation nie zu befürchten hat, giebt sich sogleich durch einen unerträglichen Alkarsingeruch zu erkennen, den die in den Condensator übergehende Flüssigkeit annimmt. Der Inhalt der Verbrennungsröhre läst sich bei mäfsiger Digestion vollständig in Königswasser auf, welches zur Entfernung der Salpetersäure mit Schwefelsäure versetzt, abgeraucht, wieder mit Wasser behandelt und filtrirt, eine Auf-

lösung liefert, aus der sich das Arsenik auf die gewöhnliche Art durch Schwefelwasserstoff bestimmen läfst.

Die Analyse der übrigen Bestandtheile in diesen Stoffen, mögen sie leicht oder schwer flüchtig seyn, läfst sich ohne Schwierigkeit nach einer der bekannten Methoden ausführen. Da indessen ein grofser Theil derselben durch Aufnahme von Sauerstoff augenblicklich erstarrt, so ist es gefährlich, die Spitzen der Kügelchen, welche solche zur Verbrennung bestimmte Flüssigkeiten enthalten, aufserhalb des Verbrennungsrohrs zu öffnen, da die unter diesen Umständen häufig eintretende Verstopfung der Spitze eine Explosion im Verlaufe des Versuchs zur Folge haben kann. Ich bediene mich daher, um diese Flüssigkeiten abzuwägen, kleiner Glasröhren mit einer drei bis vier Zoll lang ausgezogenen Spitze, die zugleich den Vortheil gewähren, dafs man Gewicht und Inhalt daran mit einer Demantfeder bemerken und eine gröfsere Anzahl derselben auf einmal füllen kann, was bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Stoffe an der Luft unumgänglich nothwendig ist. Man bindet 10 bis 15 derselben, nachdem sie mit Kohlensäure gefüllt sind, vermittelst eines Platindrahts zusammen, und überschüttet das erhaltene Bündel so weit mit glühendem Sande, dafs nur der den Spitzen zunächst liegende Theil der Röhren unbedeckt bleibt. Bei dem Eintauchen der langen Spitzen in den unmittelbar vorher abgesprengten Schenkel der hermetisch verschlossenen Destillationsröhre, erhebt sich die darin befindliche Flüssigkeit schnell bis zu dem nicht erhitzten Theile des Röhrchens. Sobald dieſs der Fall ist, läfst man durch eine bei der Elasticität der langen Spitzen leicht zu bewerkstelligende Neigung des Bündels die Flüssigkeit in den erhitzten Theil der Röhrchen fliefsen, wo sie in's Kochen geräth und die Kohlensäure austreibt, deren Stelle nun von ihr bei dem Erkalten eingenommen wird. Eine Zeit von 30 Sekunden reicht hin,

um diese Operation auszuführen. Versucht man es, die Füllung einzeln vorzunehmen, so wird die Flüssigkeit gewöhnlich schon in zwei bis drei Minuten so stark getrübt, dafs sie zur Analyse untauglich wird. Diese Röhrchen lassen sich leicht im Verbrennungsrohr selbst, dessen Spitze nur etwas aufwärts gebogen, und dann in horizontaler Richtung ausgezogen ist, öffnen, indem man sie mit einem korkzieherförmig gebogenen Drath vorschiebt. Die Bestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs wird schwieriger, wenn noch andere Stoffe hinzutreten. Sie gelingt indessen mit Kupferoxyd, wenn man ein etwas längeres Verbrennungsrohr anwendet, dessen vorderer Theil mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Kupferspähnen angefüllt ist. Einige dieser Verbindungen werden indessen durch Kupferoxyd vor ihrer vollständigen Verbrennung plötzlich zersetzt, und lassen sich nur mit chromsaurem Bleioxyd analysiren.

Zum Schlusse dieser Bemerkungen mufs ich noch erwähnen, dafs es für die reine Darstellung dieser Stoffe von Wichtigkeit ist, nie gröfsere Gefäfse anzuwenden, als es der Zweck der beabsichtigten Operation erheischt, und dafs es vor Allem erfordert wird, um gefahrvollen Explosionen zu entgehen, die Apparate, welche zur Aufnahme dieser Stoffe bestimmt sind, auf das Sorgfältigste mit Kohlensäure anzufüllen.

Der Geruch, den der gröfste Theil derselben verbreitet, ist furchtbar. Er bewirkt bei sensibeln Personen augenblicklich Erbrechen, und scheint, wenn man sich anhaltend seinem Einflusse aussetzt, besonders die Nerven zu afficiren. Acute Vergiftungszufälle sind nur bei dem Kakodylcyanür zu befürchten, welches schon in höchst geringer Menge in der Atmosphäre verbreitet, Schwindel, Betäubung und selbst Ohnmachten verursachen kann. Uebrigens hat mich ein anhaltendes Studium dieser Stoffe überzeugt, dafs, so lästig

und zeitraubend ihre Untersuchung auch durch die vielen Cautelen wird, welche man dabei zu beobachten hat, es doch bei einiger Umsicht nicht schwer fällt, jede Gefahr zu vermeiden.

I. Niedere Verbindungsstufen des Kakodyls.

A. Amphigenverbindungen des Kakodyls.

1. Kakodyloxyd.

Die grofsen Schwierigkeiten, welche einer direkten Bestimmung des Sauerstoffs in dieser Substanz, die ich früher mit dem empirischen Namen Alkarsin belegt habe, entgegenstanden, veranlafsten mich anfangs um so mehr, sie für sauerstofffrei zu halten, als ihre ungewöhnliche Selbstentzündlichkeit und ihr Verhalten gegen Kalium kaum einen Zweifel über die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu gestatten schien. Allein ihre Entstehung aus den essigsauren Salzen mit alkalischer Basis ist dieser Ansicht nicht günstig, da sie eine ebenso complicirte als ungewöhnliche Zersetzung voraussetzt. Berzelius, dem diese Schwierigkeit nicht entgehen konnte, hat daher gleich anfangs die Wahrscheinlichkeit eines Sauerstoffgehalts aus den Verhältnissen ihrer Entstehung gefolgert, die sich sehr einfach bei der Annahme erklärt, dafs zwei Atome Aceton (Oenyloxydhydrat) mit einem Atom arseniger Säure unter Ausscheidung von zwei Atomen Kohlensäure zusammentreten, wobei, wie das nachstehende Schema zeigt, ein Atom Alkarsin übrig bleibt:

2 At. Aceton	C_8	H_{12}	O_2
1 „ arsenige Säure . .		As_2	O_3
— 2 „ Kohlensäure . . .	C_2		O_4
1 „ Kakodyloxyd . . .	C_4	H_{12}	As_2O.

Um diese Frage auf experimentellem Wege zu ent-

scheiden, habe ich von Neuem eine sorgfältige Untersuchung dieser Substanz angestellt, deren ausführliche Mittheilung, da das Resultat derselben inzwischen bekannt geworden ist, ich für überflüssig halten würde, wenn nicht seitdem Dumas seine früher über denselben Gegenstand angestellten Versuche, welche nicht mit den von mir erhaltenen Resultaten übereinstimmen, nachträglich bekannt gemacht hätte*).

Obgleich dieser berühmte Gelehrte, abgeschreckt durch die Widerwärtigkeiten des Gegenstandes, seine Untersuchungen nicht so weit ausgedehnt zu haben scheint, als es die Natur der damit verbundenen Schwierigkeiten erheischt, so würde ich doch anstehen müssen, die nachstehenden Resultate einer Autorität wie der seinigen entgegenzustellen, wenn er selbst anders seine Arbeit als entscheidend betrachtet hätte.

Er bestimmte den Arsenikgehalt theils durch Oxydation mit Königswasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte, indem er die Flüssigkeit der Vorlage cohobirte, und die bis zur Trockenheit erhitzte Arsenikäure weg, theils dadurch, dafs er Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr bis zur völligen Oxydation des Arseniks leitete und die gebildete arsenige Säure aus dem Gewichtsverluste des Verbrennungsrohrs ermittelte. Im ersten Falle wurden 69,3 pCt., im zweiten 68,93 pCt. und 69,0 pCt. erhalten. Ich habe ebenfalls in einer meiner früheren diesen Gegenstand betreffenden Abhandlungen**) einen Versuch beschrieben, der mit dem ersten des Herrn Dumas übereinstimmt, jedoch mit dem Unterschiede, dafs die Oxydation durch Salpetersäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre vorgenommen, und das Arsenik nicht als Arsenikäure, sondern als geglühtes arse-

---

*) Diese Annalen Bd. XXVII. S. 148. D. Red.

**) Diese Annalen Bd. XXIV. S. 271. D. Red.

nlksaures Eisenoxyd bestimmt wurde. Ein Verlust an oxydirtem Arsenik war daher bei meinem Versuche unmöglich. Demungeachtet erhielt ich nur im günstigsten Falle 64,2 pCt., also weniger, als nach meiner sowohl als Herrn Dumas Ansicht hätte erhalten werden müssen. Ich habe diesen Verlust bereits früher aus einer unvollkommenen Oxydation des Alkarsins erklärt, von der man sich leicht überzeugen kann, wenn man die geruchlose Auflösung mit Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff erwärmt. Im ersten Falle entsteht sogleich der furchtbar durchdringende und betäubende Geruch des Chlorkakodyls, im anderen der nicht minder charakteristische des Kakodylsulfürs. Die Auflösung enthält daher noch Alkargen (Kakodylsäure), das selbst durch Verdampfen derselben bis zur Trockenheit nicht völlig zersetzt wird, und das, durch jene Desoxydationsmittel reducirt, in die entsprechende Schwefel- und Chlorverbindung umgeändert wird. Es läfst sich daher vermuthen, dafs das von Herrn Dumas untersuchte Produkt nicht rein war, oder dafs die Arseniksäure, aus der das Arsenik bestimmt wurde, noch etwas Wasser zurückhielt. Die aus der Wägung des Verbrennungsrohrs abgeleitete Bestimmung konnte an und für sich kein genaues Resultat geben, und mufste ebenfalls zu hoch ausfallen, da aufser der arsenigen Säure zugleich noch arseniksaures Kupferoxyd bei der Verbrennung gebildet wird, wie diefs auch Herr Dumas selbst vermuthet.

Für die Lösung der Frage schien es mir zunächst von Wichtigkeit, auf die Darstellung des Kakodyloxyds eine besondere Sorgfalt zu verwenden.

Obgleich die wasserfreie Substanz in wenigen Secunden an der Luft, unter Bildung von Alkargen, zersetzt wird, so läfst sich doch eine Verunreinigung durch diese Substanz bei Anwendung der früher beschriebenen hermetisch verschlossenen Destillationsröhre vollkommen vermeiden. Die

früher angegebene Darstellungsweise ist indessen mit grofsen Unbequemlichkeiten verbunden, da man sich bei dem Austreiben der Kohlensäure aus dem Apparate genöthigt sieht, eine solche Quantität brennender Alkarsindämpfe aus der zuzuschmelzenden Spitze entweichen zu lassen, dafs sich die in der Nähe befindlichen Gegenstände mit einem weifsen Ueberzuge von arseniger Säure bedecken. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist es am zweckmäfsigsten, die Destillation, ohne die Kohlensäure vorher auszutreiben, vorzunehmen, was ohne Gefahr geschehen kann, wenn der zur Aufnahme der condensirten Dämpfe bestimmte Schenkel etwas lang ist. Man hat dabei nicht zu befürchten, dafs der Apparat durch die Tension der Dämpfe gesprengt wird, da der zur Aufnahme derselben bestimmte Theil der Röhre, wenn er durch Wasser von 8—10° kühl erhalten wird, sich selbst dann nicht einmal bedeutend erhitzt, wenn man die Destillation auf das Höchste beschleunigt. Eine Gefahr des Zerspringens wird aber unvermeidlich, wenn sich bei unvorsichtiger und zu weit fortgesetzter Erhitzung permanente Gase entwickeln, oder wenn die Kugel oberhalb der kochenden Flüssigkeit sich übermäfsig erhitzt. Gelangt dann beim Aufwallen ein Tropfen an diese Stelle, so wird der Apparat mit einer Explosion zertrümmert, und es entsteht eine mehrere Fufs hohe Arsenikflamme, welche die umgebenden Gegenstände mit einer schwarzen Lage stinkenden Arsenik's überzieht. Es ist daher nöthig, um alle Gefahr zu vermeiden, diese Destillation hinter einer Bretterwand vorzunehmen, die mit einem kleinen Glasfenster zum Beobachten versehen ist. Nach Beendigung des Versuchs zieht man die zum Erhitzen dienende Handspirituslampe vermittelst eines durch die Wand geführten Drahtes zurück, und kann sich dann ohne Gefahr dem Apparate nähern.

Da der gröfste Theil der hierher gehörigen Verbindun-

gen nur auf diesem Wege rein erhalten werden kann, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, auf diese Vorsichtsmafsregeln hier genauer einzugehen.

Die erste behufs der Analyse vorgenommene Darstellung des Alkarsins, geschah nach dem in meiner ersten Abhandlung angeführten Verfahren, nur mit dem Unterschiede, dafs dazu eine sehr grofse, fast ein Viertelpfund betragende Menge Cadet'scher Flüssigkeit angewandt und das Produkt der Destillation in zwei gesonderten Portionen aufgefangen wurde.

Alkarsin, aus der zuerst übergegangenen Flüssigkeit bereitet, lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,5480 Substanz gaben 0,2088 Wasser und 0,4582 Kohlensäure.

Das aus der zu zweit übergegangenen bereitete gab folgendes Resultat:

II. 0,5974 gaben 0,2915 Wasser und 0,4900 Kohlensäure.

Diese Versuche entsprechen:

	I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	22,86	—	22,68	—	C_4 21,52
Wasserstoff	5,44	—	5,42	—	H_{12} 5,27

Vergleicht man diese Analysen mit denen in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand, so ergiebt sich, dafs die gefundenen Zahlen zwischen den dort angegebenen ohngefähr in der Mitte liegen. Allein auch dieses Resultat läfst sich weder mit der Voraussetzung eines Sauerstoffgehalts, noch mit der entgegengesetzten Ansicht vollkommen in Einklang bringen. Im ersten Falle würde der Kohlenstoff und Wasserstoff etwas zu hoch, im entgegengesetzten etwas zu niedrig ausgefallen seyn. Es liefs sich daher bei der Uebereinstimmung in den erhaltenen Resultaten mit Grund vermuthen, dafs diese gleichbleibende geringe Abweichung we-

niger in der Unsicherheit der Analyse, als in einer constanten Verunreinigung der Substanz selbst zu suchen sey. In dieser Ansicht durch den Umstand bestärkt, dafs das untersuchte Produkt bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, aufser dem dabei entstehenden Kakodylchlorür noch einen anderen festen Stoff absetzt, der ein in allen Lösungsmitteln unlösliches ziegelrothes Pulver bildet, auf das ich später zurückkommen werde, und das sich ebenfalls bei dem Durchleiten von Alkarsin durch erhitzte Röhren zu bilden scheint, habe ich bei einer neuen Darstellung die erste Destillation der rohen Cadet'schen Flüssigkeit unter einer Schicht luftfreien Wassers vorgenommen, wodurch nicht nur der atmosphärische Sauerstoff vollständiger abgehalten wird, sondern auch die sich möglicher Weise in kleinen Mengen bildenden Oxydationsprodukte in dem mit übergehenden Wasser aufgelöst bleiben, und zugleich die Temperatur nie so hoch steigen kann, dafs dadurch eine Zersetzung möglich würde. Auf diese Art erhält man das Alkarsin in einem hohen Grade der Reinheit, wie die nachstehenden Versuche beweisen:

I. 0,4711 gaben 0,2235 Wasser und 0,3708 Kohlensäure.
II. 0,5164 „ 0,2485 „ „ 0,4045 „

0,5258 Grm. der Substanz gaben mit Nickeloxyd verbrannt 0,7542 Schwefelarsenik.

0,711 Grm. von diesem, mit Salpetersäure behandelt, lieferten 0,2131 geschmolzenen Schwefel und 1,2332 schwefelsauren Baryt.

Bei Wiederholung dieses Versuchs mit 0,5504 Grm. wurden 0,7911 Schwefelarsenik erhalten, von denen 0,7448 bei der Oxydation 0,2232 Schwefel und 1,3242 schwefelsauren Baryt gaben. Der erste Versuch entspricht 66,12 pCt., der andere 65,38 pCt., sehr nahe mit der Theorie übereinstimmend. Als Gesammtresultat ergiebt sich daher:

			I.		II.		berechnet.
C_4	305,74	—	21,76	—	21,65	—	21,52
H_{12}	74,88	—	5,27	—	5,34	—	5,27
As_2	940,08	—	66,12	—	65,38	—	66,17
O	100,00	—	6,85	—	7,63	—	7,04
	1420,70	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Da das in meiner frühern Arbeit angeführte specifische Gewicht des Alkarsindampfes mehr mit meiner frühern Voraussetzung, als mit dieser thatsächlichen Zusammensetzung im Einklange steht, so habe ich eine Wiederholung dieser Bestimmung für nöthig gehalten. Um dabei jeden aus einer Oxydation des Alkarsins entspringenden Fehler zu vermeiden, wurde ein besonderes für diesen Zweck mit besonderer Sorgfalt bereitetes Produkt angewandt, und das Quecksilber in der Meſsglocke selbst vorher ausgekocht, so daſs sich die Flüssigkeit nach Beendigung des Versuchs ohne die geringste Spur von Luft in dem obern Theile der Glocke wieder ansammelte:

Flüssigkeit im Glaskügelchen	0,2414 Grm.
Gemessenes Dampfvolum	47,04 C. C.
Temperatur des Oelbades	148°,5 C.
Höherer Quecksilberstand in der Meſsglocke	74‴
Drückende Oelsäule *)	148‴
Barometerstand	335,5‴

Aus diesem Versuche findet man die Dampfdichte des Alkarsins zu 7,555.

Die Rechnung giebt:

4 Vol.	Kohlenstoff	3,3713
12 „	Wasserstoff	0,8256
2 „	Arsenik	10,3654
1 „	Sauerstoff	1,1026
		15,6649 : 2 = 7,8324.

*) Zum Oelbade wurde ein unten verschlossener Cylinder benutzt.

Wenn man den Umstand berücksichtigt, dafs bei der Bestimmung der Dampfdichte nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren, die erhaltenen Resultate etwas zu niedrig auszufallen pflegen, so erscheint die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Zahl zwar nur gering. Allein ich gestehe, dafs mir selbst diese Abweichung, bei der grofsen Sorgfalt, welche ich auf diesen mit genau revidirten Instrumenten angestellten Versuch verwandt habe, anfangs unerklärlich war. Erwägt man indessen, dafs bei Dämpfen von bedeutender Dichtigkeit selbst noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegende Differenzen schon einen namhaften Einfluſs auf das Endresultat ausüben können, dafs diese Beobachtungsfehler selbst bei Flüssigkeiten mit höherm Kochpunkt bedeutend wachsen, und endlich, dafs die kleine Menge Oxydul, welche das Quecksilber mechanisch beigemengt zu enthalten pflegt, eine unbedeutende Oxydation des Alkarsins veranlassen kann, deren Einfluſs bei dem Endresultate verringernd wirken muſs, so wird man jene Abweichung vollkommen erklärlich finden.

Lassen mithin diese Versuche keinen Zweifel darüber, dafs die Zusammensetzung des Alkarsins durch die empirische Formel $C_4 H_{12} As_2 O$ repräsentirt wird, so spricht sich das Gesetz, nach dem die Elemente darin gruppirt sind, nicht minder deutlich in den Transformationen aus, welche dieser Stoff erleidet. Wenn wir beobachten, dafs es zunächst der Sauerstoff ist, welcher vermehrt und vermindert, welcher verdrängt und ersetzt wird, wenn wir ferner bemerken, dafs diese Veränderungen sich nicht in gleicher Art auf den Kohlenstoff, das Arsenik und den Wasserstoff erstrecken, die sich vielmehr durch die lange Reihe dieser Verbindungen hindurch in der relativen Zahl ihrer Atome unverändert erhalten, so werden wir unmittelbar darauf hingewiesen, diese unveränderliche Atomgruppe als ein zusammengehöri-

ges Glied, als ein Ganzes, zu betrachten, das nur als solches an den Zersetzungen dieser Körperklasse Theil nimmt. Dieses Glied — wir nennen es *Kakodyl* und bezeichnen es durch den Ausdruck $C_4 H_{12} As_2 = Kd$ — tritt aus dem Gebiete der bloßen Vorstellung in das der Wirklichkeit über, wenn wir daran dieselben Gesetze und Charaktere wieder finden, die wir auch sonst in der Wissenschaft für genügend anerkennen, um darauf eine Vorstellung von der Constitution der anorganischen Körper zu begründen. In wie weit dieß bei der in Frage stehenden Körperklasse der Fall ist, wird sich aus den nachfolgenden Untersuchungen ergeben.

Wenden wir zunächst diese Ansicht auf das Alkarsin an, so müssen wir dasselbe als die niedrigste Oxydationsstufe des Kakodyls betrachten, und ihm die rationelle Formel $C_4 H_{12} As_2 + O = Kd\,O$ beilegen. Die Eigenschaften, welche wir daran wahrnehmen, rechtfertigen diese Betrachtungsweise vollkommen. Es ist eine salzfähige Basis und läßt sich denjenigen anorganischen Oxyden anreihen, die ohne den Charakter einer schwachen Säure ganz zu verläugnen, doch entschieden als Basen betrachtet werden müssen. Weder sauer noch alkalisch reagirend, verbindet es sich mit den Säuren zu eigenthümlichen, im Wasser löslichen Stoffen.

Phosphorsäure nimmt eine große Menge davon auf und bildet eine stinkende zähe Flüssigkeit, die indessen weder neutral noch krystallisirt erhalten werden kann. Bei dem Erhitzen geht zuerst Wasser für sich und dann mit Alkarsin gemengt über, welches seine ursprünglichen Eigenschaften unverändert beibehalten hat. Die Phosphorsäure bleibt endlich rein in der Retorte zurück.

Etwas verdünnte Salpetersäure verbindet sich ohne Zersetzung in der Kälte damit zu einem dickflüssigen Liquidum. Concentrirte oder erhitzte Säure bewirkt augenblicklich Oxydation und Bildung von Alkargen.

Das schwefelsaure Kakodyloxyd kann krystallisirt erhalten werden. Man stellt es durch Digestion des Oxydes mit concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure dar. Die Flüssigkeit gesteht bei dem Erkalten zu einer weifsen Masse, die aus einem Haufwerk kleiner, concentrisch-strahlig gruppirter Krystallnadeln besteht. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann man diese Krystalle reinigen; sie reagiren stets sauer und zerfliefsen augenblicklich an der Luft; ihr Geruch ist ausnehmend widrig.

Ich habe es für überflüssig gehalten, die Untersuchung auf diese Salze weiter auszudehnen, da sie kaum ein anderes Interesse, als das ihrer Existenz darbieten. Merkwürdiger dagegen scheinen die Niederschläge zu seyn, welche das salpetersaure Kakodyloxyd in den Metallösungen erzeugt. Meine Versuche, die Natur dieser Verbindungen festzustellen, sind aber leider an der grofsen Unbeständigkeit derselben gescheitert. Was ich darüber ermittelt habe, beschränkt sich auf einige Andeutungen, deren weitere Ausführung ich auf eine passendere Gelegenheit versparen mufs.

In seinem Verhalten gegen die Wasserstoffsäuren stimmt das Kakodyloxyd mit den anorganischen Basen ebenfalls vollkommen überein. Es entstehen Haloidsalze und Wasser, welches ausgeschieden wird, oder, wie es in wenigen Fällen geschieht, in der Verbindung bleibt. Die Verwandtschaft des Kakodyloxyds zum Sauerstoff ist ungewöhnlich energisch. Es verbindet sich nicht nur direkt damit, sondern entzieht diese Substanz anderen Verbindungen; Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd etc. werden dadurch reducirt, selbst Arseniksäure und Indigo erleiden eine Desoxydation. Die sich dabei bildenden Oxydationsstufen zeigen ein Verhalten, das aus den anorganischen Verbindungsgesetzen bereits bekannt ist. Der elektrochemische Charakter wird hier, wie dort, durch die Zahl der Sauerstoffatome bedingt, welche

zum Radikal hinzutreten. Aufser dem Alkargen (der Kakodylsäure) scheint noch eine Zwischenstufe zu bestehen, die sich wie ein Superoxyd verhält. Ich werde auf diese Verbindungen in einer spätern Abhandlung zurückkommen, welche die höheren Verbindungsstufen des Kakodyls umfassen soll.

Zum Schlusse dieser Betrachtungen mag noch die Bemerkung hier einen Platz finden, dafs das Kakodyloxyd ein sehr empfindliches Reagens auf arsenige Säure ist, und ein eben so sicheres als einfaches Mittel darbietet, um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Arsenik von Antimon zu unterscheiden. Kocht man den in Marsh's Apparat erhaltenen Anflug von Arsenik mit etwas lufthaltigem Wasser, bis derselbe aufgelöst ist, und versetzt man die Auflösung mit etwas Kali und Essigsäure, so erhält man nach dem Verdampfen einen Rückstand, der in einem Glasröhrchen geglüht, den furchtbaren Geruch des Alkarsins verbreitet. Dieser Geruch ändert sich sogleich in den nicht minder charakteristischen des Chlorkakodyls um, wenn man den geglühten Inhalt des Röhrchens mit einigen Tropfen Zinnchlorür erwärmt. Antimonoxyd zeigt diese Erscheinung nicht. Ebenso läfst sich das Kakodyloxyd zur Entdeckung der essigsauren Salze in gemischten Flüssigkeiten benutzen, indem man dieselben mit Kalihydrat und arseniger Säure vermischt, abraucht und glüht. Der Zusatz von Kalihydrat ist nothwendig, weil das Alkarsin nur aus essigsauren Salzen mit alkalischer Basis entsteht.

2. Kakodylsulfür.

Man erhält diesen Stoff durch Destillation einer Auflösung von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelbaryum mit Kakodylchlorür, wobei Schwefelwasserstoff unter starkem Aufschäumen entweicht. Sobald die Temperatur bis zum

Kochpunkt gestiegen ist, geht die Schwefelverbindung mit den Wasserdämpfen über, indem nur Chlorbarium in der Retorte zurückbleibt.

$$\left.\begin{matrix} Kd\ Cl_2 \\ Ba\ S + H_2\ S \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\ S \\ Ba\ Cl_2 \\ H_2\ S \end{matrix}$$

Einfach Schwefelbarium eignet sich nicht zu dieser Darstellung, da das Chlorkakodyl gewöhnlich etwas Kakodyloxyd beigemengt enthält, welches nur durch Schwefelwasserstoff, nicht aber durch Schwefelbarium zersetzt wird. Um daher ein oxydfreies Produkt zu erhalten, ist die Anwendung des erwähnten Salzes nothwendig. In der Retorte bleibt gewöhnlich zuletzt eine kleine Menge einer zähen stinkenden Masse zurück, die aus Schwefel und einer Auflösung von Kakodylsulfid in Kakodylsulfür besteht. Sie bildet sich auf Kosten der unterschwefligsauren Baryterde und des zweifach Schwefelbariums, mit denen das angewandte Schwefelsalz gewöhnlich verunreinigt ist, indem der bei der Zersetzung dieser beigemengten Produkte frei werdende Schwefel sich mit dem Kakodylsulfür zu dem festen nicht flüchtigen Sulpfid verbindet. Enthält das Schwefelbarium etwas Schwefeleisen, so wird dieses vom Kakodylsulfür mit indigblauer Farbe aufgelöst. Das Destillat aber zeigt diese Färbung nicht. Zur vollständigen Zersetzung ist eine zweimalige Destillation mit dem Schwefelsalze erforderlich. So lange die Flüssigkeit mit einer schwefelwasserstoffhaltigen Wasserschicht bedeckt ist, hat man nicht nöthig, den Luftzutritt sehr sorgfältig abzuhalten, da die Oxydationsprodukte des Kakodyls durch Schwefelwasserstoff reducirt werden und daher keine Oxydation stattfinden kann, so lange dieser Stoff zugegen ist. Das Wasser und den überflüssigen Schwefelwasserstoff entfernt man durch Chlorcalcium und kohlensaures Bleioxyd. Sobald auf fernern Zu-

satz keine Schwärzung des letzteren mehr eintritt, muſs man den Luftzutritt auf das Sorgfältigste vermeiden, besonders bei dem Ueberfüllen in die Destillationsröhre, in welcher die Substanz zuletzt noch von dem möglicher Weise gebildetem Kakodylsulfid getrennt wird, welches als eine gelbliche, stinkende, zähe, mit krystallinischen Körnern untermischte Flüssigkeit in dem einen Schenkel der Röhre zurückbleibt.

In grofser Menge kann man sich aufserdem diesen Stoff aus der sauren Flüssigkeit verschaffen, welcher bei der Darstellung der Cadet'schen Flüssigkeit erhalten wird. Die nicht unbedeutende Menge Kakodyloxyd, welche in der Essigsäure dieser Flüssigkeit aufgelöst ist, wird durch das erwähnte Schwefelsalz als Kakodylsulfür gefällt, welches in dieser sauren Flüssigkeit fast eben so unlöslich ist, als im Wasser. Die dabei stattfindende Zersetzung ist dieselbe, wie oben:

$$\left.\begin{matrix} Kd\,O \\ Ba\,S + H_2\,S \\ \bar{A} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\,S \\ Ba\,O,\ \bar{A} \\ H_2\,S. \end{matrix}$$

Interessant in theoretischer Beziehung, aber weniger geeignet, um als Darstellungsmethode benutzt zu werden, ist die Entstehung dieser Schwefelverbindung aus dem Alkargen (Kakodylsäure). Leitet man durch eine *wässrige* Lösung desselben Schwefelwasserstoff, so findet dieselbe Erscheinung statt, welche man bei vielen anorganischen Oxyden z. B. bei der Arseniksäure beobachtet, die unter Ausscheidung von Schwefel reducirt und als Schwefelverbindung gefällt wird.

$$\left.\begin{matrix} Kd\,O_4 + aq \\ 4\,H_2\,S \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\,S \\ 4\,H_2\,O \\ 3\,S \end{matrix}$$

In einer alkoholischen Lösung entsteht dagegen Kakodyl-

sulfid, indem der ausgeschiedene Schwefel sogleich mit dem Kakodylsulfür zusammentritt.

Kakodylsulfür bildet ein wasserhelles ätherartiges, an der Luft nicht rauchendes Liquidum, von einem höchst widrigen durchdringenden Geruche, der zugleich an Mercaptan und Alkarsin erinnert, und sehr lange an Gegenständen haftet. Bei einer Temperatur von — 40° C. ist die Substanz noch nicht fest. Obgleich ihr Kochpunkt weit über dem des Wassers liegt, destillirt sie doch leicht mit den Dämpfen desselben über. In einem Glaskügelchen bis zum angehenden Glühen erhitzt, setzen die Dämpfe Arsenik, Schwefelarsenik und Kohle ab. An der Luft läfst sich der Körper leicht entzünden und verbrennt mit einer fahlen Arsenikflamme, die an den Rändern hellblau gefärbt ist; durch mäfsig concentrirte Salpetersäure wird der Schwefel, nicht aber das damit verbundene Kakodyl vollständig oxydirt. Im Wasser ist der Stoff fast ganz unauflöslich, ertheilt demselben aber einen furchtbar durchdringenden Geruch. Mit Aether und Alkohol ist er in allen Verhältnissen mischbar und scheidet sich aus dem letzteren durch Wasser wieder ab. Schwefel mit der wasserfreien oder in Alkohol aufgelösten Substanz zusammengebracht, verbindet sich damit zu einer höheren Schwefelstufe, die aus Aether krystallisirt erhalten werden kann, und die sehr merkwürdige Eigenschaften besitzt, auf die ich später zurückkommen werde. Mit Selen entsteht eine analoge Verbindung, welche in grofsen farblosen Blättern krystallisirt. Phosphor löst sich darin auf, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert daraus wieder ab. Jod erzeugt ebenfalls eine eigenthümliche krystallinische Substanz. Mit Sauerstoff in Berührung gebracht, verwandelt sich die Substanz in grofse durchsichtige Krystalle, welche aus Alkargen und einem noch nicht näher untersuchten Stoffe bestehen.

Chlorwasserstoffsäure zerlegt das Kakodylsulfür in Chlorkakodyl und Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure und Phosphorsäure treiben ebenfalls Schwefelwasserstoff unter Bildung der entsprechenden Kakodyloxydsalze aus; schwächere Säuren dagegen, z. B. Essigsäure, bewirken diese Zersetzung nicht. Kohlensaures Bleioxyd wird ebenfalls nicht zerlegt.

Die Analyse des Stoffes bietet keine Schwierigkeiten dar. Der Schwefelgehalt läfst sich durch Oxydation mit Salpetersäure bestimmen. 1,309 Grm. unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln mit dieser Säure behandelt, gaben 1,061 schwefelsauren Baryt und 0,013 Schwefel.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden erhalten:

I. 0,9713 Substanz gaben 0,7200 Kohlensäure und 0,4385 Wasser.

II. 0,902 Substanz gaben 0,664 Kohlensäure und 0,407 Wasser.

Bestimmt man das Arsenik aus dem Verluste, so ergiebt sich folgende gefundene und berechnete Zusammensetzung:

		I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	C_4	20,49	—	20,35	—	20,1
Wasserstoff	H_{12}	5,02	—	5,01	—	4,9
Arsenik	As_2	62,32	—	„	—	61,8
Schwefel	S	12,17	—	„	—	13,2
		100,00	—		—	100,0.

Die Abweichung im Schwefelgehalt, welche kaum 1 pCt. beträgt, erklärt sich leicht aus dem bei der Oxydation durch Salpetersäure unvermeidlichen Verluste.

Die leichte Oxydirbarkeit des Kakodylsulfürs macht es unmöglich, seine Dampfdichte nach dem Dumas'schen Verfahren zu bestimmen. Aber auch nach Gay-Lussac's Methode erhält man nur ein der Wahrheit genähertes Resultat,

da der Versuch bei einer über 200° C. liegenden Temperatur vorgenommen werden mufs, bei der ohnehin die Verbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber zersetzt zu werden anfängt.

Der mit grofser Sorgfalt und einer sehr reinen Substanz angestellte Versuch gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz	0,194 Grm.
Barometerstand	328‴
Abzuziehender Quecksilberdruck	48,9‴
Beobachtete Temperatur . . .	215° C.
Gemessenes Dampfvolum . . .	41,6 C. C.

Bei Beobachtung aller Correctionen ergiebt sich daraus das specifische Gewicht zu 7,72.

Durch Rechnung findet man:

4 Vol.	Kohlenstoff . . .	3,3712
12 „	Wasserstoff . . .	0,8256
2 „	Arsenikdampf . .	10,3654
1 „	Schwefeldampf . .	2,2180
		16,7802 : 2 = 8,39.

Obgleich die Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Resultate fast $\frac{1}{10}$ beträgt, so läfst sich doch, da diese Differenz aus den angeführten Umständen erklärlich wird, mit ziemlicher Sicherheit der Schluſs ziehen, dafs die Verdichtungsverhältnisse des Schwefelkakodyls mit denen des Kakodyloxyds übereinstimmen.

3. Kakodylselenür.

Die Verbindung entsteht auf dieselbe Art, wie die entsprechende Schwefelverbindung. Man destillirt reines Chlorkakodyl zwei- bis dreimal mit einer Auflösung von Selennatrium in Wasser.

$$\left.\begin{matrix} Kd\ Cl_2 \\ Na\ Se \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\ Se \\ Na\ Cl_2 \end{matrix}$$

Die mit den Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeit besitzt eine gelbe Farbe, und sammelt sich in schweren ölartigen Tropfen am Boden der Vorlage an. Um sie zu reinigen, verfährt man wie bei der Schwefelverbindung.

Das so erhaltene Selenkakodyl bildet eine vollkommen durchsichtige, gelbliche Flüssigkeit, von eigenthümlich widrigem, höchst durchdringendem Geruch, der an den des Sulfürs erinnert, aber etwas ätherartig gewürzhaftes zeigt. In Wasser ist der Stoff unlöslich, Aether und Alkohol dagegen lösen ihn leicht auf. An der Luft raucht er nicht, setzt aber nach einiger Zeit unter Aufnahme von Sauerstoff farblose Krystalle ab; er gehört zu den schwerflüchtigsten Kakodylverbindungen, läfst sich aber sowohl für sich als auch mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung überdestilliren. Durch ein glühendes Glasröhrchen geleitet, setzt der Dampf einen Selen- und Arsenikring ab. An der Luft verbrennt der Stoff mit schöner blauer Flamme, unter Verbreitung eines penetranten Selenoxydgeruchs.

Gegen Metallsolutionen verhält sich die Substanz, wie jedes andere lösliche, anorganische Selenmetall: es entsteht eine Selenverbindung und Kakodyloxyd, das mit der Säure des Metalloxyds in Verbindung bleibt. Essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxy etc. werden dadurch schwarz gefällt. Sublimat bewirkt zuerst eine schwarze Fällung von Selenquecksilber, und auf gröfseren Zusatz des Fällungsmittels, einen reichlichen, weifsen Niederschlag von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid, das sich leicht in kochendem Wasser auflöst und daraus in seidenglänzenden Krystallblättchen bei dem Erkalten anschiefst.

$$\left.\begin{matrix} Kd\ Se \\ 3\ Hg\ Cl_2 \\ H_2\ O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Hg\ Se \\ Kd\ O \end{matrix} + Hg_2\ Cl_4 \\ H_2\ Cl_2$$

Durch Salpetersäure wird die Substanz leicht oxydirt;

durch concentrirte Schwefelsäure bei dem Erwärmen ebenfalls, unter Bildung von schwefliger Säure und Ausscheidung von rothem pulverförmigen Selen.

Eine Analyse der Verbindung habe ich für überflüssig gehalten, da über ihre Zusammensetzung kein Zweifel obwalten kann.

B. Haloidverbindungen des Kakodyls.

4. Kakodylcyanür.

Ich habe diese schöne aber beispiellos giftige Verbindung an die Spitze dieser Abtheilung stellen zu müssen geglaubt, weil sie sich wegen ihrer ausgezeichneten Krystallisirbarkeit vor Allen am leichtesten und reinsten darstellen läfst. Man erhält sie durch Destillation von concentrirter Cyanwasserstoffsäure mit Kakodyloxyd. Diese Art der Darstellung ist indessen nicht ohne grofse Gefahr auszuführen und liefert ein mit dem Oxyde sehr verunreinigtes Produkt, das sich wegen der leichten Oxydirbarkeit des letzteren und der furchtbaren Giftigkeit des Cyankakodyls nur äufserst schwierig durch Krystallisation reinigen läfst. Die Entstehung auf diesem Wege ist übrigens leicht aus dem beistehenden Schema erklärlich:

$$\left.\begin{matrix} Kd\,O \\ H_2\,Cy_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\,Cy_2 \\ H_2\,O. \end{matrix}$$

Sie fällt mit einer der gewöhnlichsten Zersetzungserscheinungen der anorganischen Oxyde auf das Vollkommenste zusammen.

Die bei der nachfolgenden Untersuchung benutzte Substanz war auf einem kürzeren und weniger gefahrvollen Wege erhalten. Behandelt man nämlich eine concentrirte Cyanquecksilberlösung mit Kakodyloxyd, so bildet sich, unter Ausscheidung von Quecksilber, diese Cyanverbindung ebenfalls, indem ein anderer Theil des Oxyds höher oxydirt

wird. Bei der Destillation geht weder eine Spur von Cyanwasserstoffsäure, noch von Kakodyloxyd über, sondern nur das mit den gebildeten Oxydationsprodukten gemengte Cyankakodyl, welches sich unter dem Wasser als eine gelbliche, ölartige Schicht ansammelt, die nach einiger Zeit beim Erkalten zu grofsen, sehr schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen gröfstentheils gesteht, die bisweilen in die darüberstehende Wasserschicht weit hineinragen. Man läfst das Wasser so wie die flüssige Verbindung abfliefsen, und preſst die erhaltenen Krystalle zwischen Löschpapier aus. Es ist durchaus nothwendig, diese Operationen im Freien vorzunehmen, und während derselben durch ein langes Glasrohr zu respiriren, dessen Mündung den Dämpfen des sehr flüchtigen Cyankakodyls nicht zugänglich ist.

Die erhaltenen, schon ziemlich reinen, demantglänzenden Krystalle werden darauf geschmolzen, in der früher erwähnten mit Kohlensäure angefüllten Destillationsröhre über Baryt entwässert, und bis zur Hälfte überdestillirt. Das Destillat ist fast rein und enthält nur noch Spuren fremder Beimengungen. Um auch diese noch vollständig davon zu trennen, sprengt man den die wasserfreien Krystalle enthaltenden Schenkel des Destillationsgefäfses ab, und bringt die Substanz in den kürzeren Schenkel einer rechtwinklig gebogenen, ebenfalls mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre, deren offenes Ende darauf schnell hermetisch verschlossen wird. Taucht man den kurzen Schenkel in Wasser von 50 bis 60° C., so schmilzt das Cyankakodyl, und krystallisirt bei langsamem Abkühlen in grofsen Prismen, die von dem flüssigen, noch nicht erstarrten Theile der Substanz umgeben sind. Läfst man darauf, wenn etwa zwei Drittel der Masse in Krystallen angeschossen ist, den noch flüssigen Theil in den längeren Schenkel abfliefsen, und wiederholt man diese Operation so lange, bis die abgegossene Masse bei

dem Erstarren in dem längeren Schenkel keine gelbliche Farbe mehr zeigt, so darf man die im kürzeren Schenkel zurückbleibende Substanz als vollkommen rein betrachten.

Das auf diese Art erhaltene Cyankakodyl bildet über 33° C. ein ätherartiges, vollkommen farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, welches bei einer Temperatur von 32°5 C.*) zu einem Haufwerk grofser demantglänzender Krystalle gesteht, die sich, ähnlich dem Eise an gefrorenen Fensterscheiben, an das Glas anlegen, und im Aeufseren der Osmiumsäure gleichen. Die Substanz besitzt eine sehr grofse Krystallisationstendenz, und schiefst bei der langsamen Abkühlung in ausnehmend grofsen Krystallen an, die man für sich erhalten kann, wenn man vor dem völligen Erstarren den noch flüssigen Theil abgiefst. Noch schöner erhält man die Krystalle, wenn man sie durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur in einer etwas mit Wasser benetzten Glasröhre anschiefsen läfst. Sie erreichen auf diese Art bisweilen eine Länge von 4 bis 5 Linien und bilden wenig geschobene viereitige Prismen mit kleinen Abstumpfungsflächen an den kleineren Seitenkanten, und sind an den Enden durch gegen die kleineren Seitenkanten gerichtete Zuschärfungen geschlossen. Eine genaue Winkelmessung war bei der Flüchtigkeit dieser giftigen Verbindung nicht ausführbar. In's Kochen geräth dieser Stoff erst bei einer Temperatur, die nicht weit von 140° C. zu liegen scheint. An

*) Ich bediene mich zur Bestimmung der Schmelzpunkte dieser Stoffe eines Verfahrens, das auch in anderen Fällen grofse Sicherheit und Bequemlichkeit gewährt. Man läfst einige Milligramm der geschmolzenen Substanz in einen hohlen äufserst dünnen Glasfaden treten, den man auf beiden Seiten abschmilzt. Indem man denselben in ein grofses mit Wasser von verschiedenen Temperaturen angefülltes Gefäfs taucht, ist es leicht, nach einigen Tastversuchen den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bis auf zwei bis drei Zehntel Grad genau zu bestimmen.

der Luft erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit einer röthlich-blauen Flamme unter Verbreitung eines starken Rauchs von arseniger Säure. Im Wasser ist er wenig, in Aether und Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Die Substanz scheint die giftigste unter den Kakodylverbindungen zu seyn. Setzt man sich der Atmosphäre eines Zimmers aus, in das nur einige Gran bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sind, so tritt plötzlich Einschlafen der Hände und Füfse, Schwindel und Betäubung ein, die sich bis zur völligen Bewufstlosigkeit steigern kann. Diese Zufälle sind indessen nur von kurzer Dauer und ohne Nachwirkung, wenn man sich seitig genug dem Einflusse der Substanz entzieht.

Silberoxydlösung bewirkt eine Fällung von Cyansilber. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird dadurch reducirt, salpetersaures Quecksilberoxyd dagegen nicht gefällt. Durch Quecksilberchlorid entsteht augenblicklich eine reichliche Fällung von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid. Die Auflösung mit Eisenoxyduloxydsalzen versetzt, durch Kali gefällt und mit Essigsäure zur Wiederauflösung des Hydratniederschlags versetzt, liefert kein Berlinerblau; bei dem Wiederauflösen durch eine stärkere Säure erfolgt dagegen die Bildung desselben. Schwächere Säuren zersetzen die Substanz daher nicht, gegen stärkere hingegen verhält sie sich wie jedes andere lösliche Cyanmetall.

Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich leicht nach einer der gewöhnlichen Methoden bestimmen. Der erste Versuch wurde mit chromsaurem Bleioxyd, der zweite mit Kupferoxyd ausgeführt:

I. 0,5160 Substanz gaben 0,5285 Kohlensäure und 0,2123 Wasser

II. 0,3870 Substanz gaben 0,388 Kohlensäure und 0,1625 Wasser.

Die Versuche, den Stickstoffgehalt nach der qualitativen Methode zu bestimmen, schlugen fehl, weil derselbe im Verhältnifs zum Kohlenstoff sehr gering ist, und die Substanz aufserdem bei der Verbrennung eine sehr ungleiche Zersetzung erleidet. Die ersten Röhren gaben das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1:6,7, die mittleren wie 1:11, und die letzten wie 1:5,3. Da mir nur noch einige Decigramme der reinen Substanz zu Gebote standen, so habe ich eine besondere Methode bei dieser Bestimmung befolgt, welche eben so sicher als einfach ist, und bei der sich die Fehler, mit denen die bisher üblichen Methoden mehr oder weniger behaftet sind, leicht vermeiden lassen. Ohne hier in die Einzelnheiten dieser Methode, die ich zum Gegenstande einer besonderen Arbeit machen werde, tiefer einzugehen, will ich nur bemerken, dafs bei diesem Verfahren nicht mehr als etwa 0,03 bis 0,08 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit ohngefähr 2 Grm. Kupferoxyd und einigen Kupferspähnchen in eine mit Wasserstoff gefüllte dann luftleergepumpte und darauf hermetisch verschlossene Glasröhre gebracht wird, die man eine halbe Stunde lang der schwachen Rothglühhitze aussetzt. Die Glasröhre befindet sich dabei in einer Vorrichtung, welche verhindert, dafs sie bei dem im Innern desselben stattfindenden Drucke von etwa acht bis zehn Atmosphären weder ausgeblasen wird, noch bei dem Erkalten zerspringt. Nach dem Erkalten wird die Röhre unter Quecksilber geöffnet und der Inhalt in eine Mefsröhre entleert, worin sich das relative Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure vermittelst einer befeuchteten Kalikugel mit grofser Schärfe bestimmen läfst*). Der Versuch gab:

*) Um vorläufig einen Begriff von der Genauigkeit dieser Methode zu geben, will ich einige zur Prüfung derselben angestellte Analysen hier anführen:

Anfängliches Gasvolumen	266,0
Barometerstand	0,7358m.
Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne	0,2850
Temperatur	13°,7 C.
Tension des Wasserdampfs für diese Temperatur	0,012
Gasvolumen nach Absorption der Kohlensäure	46,2
Barometerstand	0,7358
Quecksilberstand über dem Niveau der Wanne	0,3558
Temperatur	18°,7C.

Das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff ist daher 6 : 1,040.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurde erhalten:

Anfängliches Volumen des Gases	361,7
Barometerstand	0,7453
Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne	0,2435
Temperatur	20° C.
Tension des Wasserdampfs für diese Temperatur	0,017
Gasvolumen nach Absorption der Kohlensäure	68,6
Barometerstand	0,7444
Quecksilberstand über dem Niveau der Wanne	0,3688
Temperatur	20° C.

Daraus ergiebt sich das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff wie 6:1,035.

Ein dritter Versuch gab:

Anfängliches Volumen des Gases	557,7
Barometerstand	0,7489

	CO_2 N	Theorie.
Cyanquecksilber	2 : 1,002	2 : 1
id.	2 : 1,010	2 : 1
Cyansilber	2 : 1,010	2 : 1
Salpetersaures Ammelin	1 : 1,000	1 : 1
id. id.	1 : 1,010	1 : 1
id. id.	1 : 1,015	1 : 1
Uramil	8 : 2,981	8 : 3

Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne	0,1637
Temperatur	19,5 C.
Tension des Wasserdampfs bei dieser Temperatur	0,0165
Volumen nach Absorption der Kohlensäure . .	115,7
Barometerstand	0,7489
Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne	0,3471
. . . . .	19°,5 C.

Dieser Versuch giebt das Verhältnifs 6 : 1,027.

Zur Bestimmung des Arsenik's wurden 0,368 Grm. mit Nickeloxyd behandelt, wobei 0,460 Schwefelarsenik erhalten wurden. 0,433 davon mit Salpetersäure oxydirt, gaben 1,7121 schwefelsauren Baryt.

Die Substanz besteht daher aus:

		I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	C_6	28,29	—	27,72	—	27,79
Wasserstoff	H_{12}	4,57	—	4,66	—	4,53
Stickstoff	N_2	11,10	—	11,01	—	10,74
Arsenik	As_2	56,04	—	56,81	—	56,96
		100,00	—	100,20	—	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht genau der Formel $Kd\,Cy_2$.

Das specifische Gewicht des Cyankakodyldampfes läfst sich mit gröfserer Genauigkeit als das der übrigen Verbindungen bestimmen, da dieser Stoff flüchtiger ist und sich schwieriger zersetzt als jene. Der Versuch gab folgende Zahlen:

Gewicht der angewandten Substanz	0,1705
Volumen des Dampfes	53,11 C. C.
Temperatur	152° C.
Barometerstand	324'''
Abzuziehender Druck	29'''

Das aus diesem Versuche berechnete specifische Gewicht beträgt 4,68; der Theorie zufolge müfste es 4,547 betragen, nämlich:

4 Vol.	Kohlenstoffdampf . .	3,371
12 „	Wasserstoff	0,825
2 „	Arsenik	10,367
2 „	Cyan	3,638
		18,191 : 4 = 4,547

Aus diesem Verdichtungsverhältnisse und dem des Kakodyloxyd's, läfst sich das specifische Gewicht des Kakodyldampfes mit Wahrscheinlichkeit ableiten. In zwei Maafstheilen Kakodyloxyd ist ein Maafstheil Sauerstoff enthalten; der andere entspricht dem organischen Radikal. Gehen wir von den Verdichtungsverhältnissen der anorganischen Verbindungen aus, so kann dieses Radikal einem oder zwei Maafstheilen entsprechen. Im ersten Falle würden die Bestandtheile zu gleichen Raumtheilen ohne Verdichtung, wie im Chlarwasserstoff etc. zusammengetreten seyn; im anderen würden, wie im Wasser, drei Maafstheile sich zu zweien verdichtet haben. Dafs das letztere der Fall ist, ergiebt sich aus dem specifischen Gewichte des Cyankakodyls und der übrigen Salzbilderverbindungen. Vier Maafstheile der Cyanverbindung enthalten zwei Maafstheile Cyan. Setzt man voraus, dafs die Salzbilder dieselben Verdichtungsverhältnisse in ihren organischen Verbindungen wie in ihren anorganischen befolgen, so mufs das Radikal ohne Verdichtung in der Verbindung enthalten seyn, und mithin zwei Maafstheilen entsprechen, woraus sich das specifische Gewicht desselben leicht ergiebt, nämlich:

4 Vol.	Kohlenstoff . .	3,371
12 „	Wasserstoff . .	0,825
2 „	Arsenik . . .	10,367
		14,563 : 2 = 7 281.

Eine ähnliche Betrachtung über die Condensationsverhältnisse des Schwefelkakodyls und des Chlorkakodyls führt auf denselben Schluſs.

5. Kakodylchlorür.

Durch Destillation von Kakodyloxyd mit Chlorwasserstoffsäure kann diese Verbindung nicht rein erhalten werden, weil sich zugleich ein Oxychlorid bildet, das durch wiederholte Destillation mit der Säure nicht völlig zersetzt wird. Um sie frei von dieser Verunreinigung darzustellen, ist es am einfachsten, Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu destilliren, das erhaltene Produkt, ohne es mit Wasser in Berührung zu bringen, über Chlorcalcium und Aetzkalk zu trocknen und für sich der Destillation in einer mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Röhre zu unterwerfen.

$$\left.\begin{matrix} Kd\,O + Hg_2\,Cl_4 \\ H_2\,Cl_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\,Cl_2 \\ H_2\,O \\ Hg_2\,Cl_4 \end{matrix}$$

Der auf diese Weise erhaltene Stoff bildet ein vollkommen wasserhelles ätherartiges Liquidum, welches bei — 45° C. noch nicht erstarrt, und sich nicht weit über 100° C. in ein farbloses Gas verwandelt, das sich von selbst an der Luft entzündet. Für sich erhitzt, verbrennt die Flüssigkeit mit einer fahlen Arsenikflamme, unter Absatz von Arsenik oder arseniger Säure, je nachdem die Luft zur völligen Verbrennung hinreicht oder nicht. In einer abgeschlossenen Atmosphäre von Sauerstoff erhitzt, explodirt die Verbindung auf das Heftigste. Bei langsamem Luftzutritt setzt sie sehr schöne wasserhelle Krystalle ab, auf die ich später zurückkommen werde. In Chlorgas entzündet sie sich von selbst und verbrennt unter Absatz von viel Kohle. An der Luft raucht sie nicht im Geringsten, verbreitet aber einen furchtbar durchdringenden und betäubenden Geruch, welcher den des Alkarsins an Stärke bei weitem übertrifft. In gröfserer Menge bewirkt er einen solchen Reiz auf der Schleimhaut der Nase, dafs diese anschwillt und die Augen mit Blut

unterlaufen. Ich kenne aufser dem Akrolein keinen Stoff, der in dieser Beziehung mit dem Chlorkakodyl verglichen werden könnte. Es sinkt im Wasser unter und theilt demselben, ohne sich in bemerkbarer Menge darin aufzulösen, seinen penetranten Geruch mit.

In Aether ist er ebenfalls unlöslich, Alkohol dagegen löst ihn in allen Verhältnissen auf. Verdünnte Salpetersäure nimmt den Stoff ohne Zersetzung auf, concentrirte dagegen bewirkt Entzündung und Explosion. Das Chlor läfst sich durch Silbersalze völlig aus dieser Auflösung fällen. Trockner Aetzkalk und Baryt entzieht der Substanz keine Salzsäure. Auch durch Ueberleiten der Dämpfe über erhitzten Kalk wird nicht eher Chlorcalcium gebildet, bis die Temperatur bis zur völligen Zersetzung des Radikals gestiegen ist. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt den Stoff unter Ausscheidung von Chlorkalium und Bildung einer flüchtigen ätherartigen, nicht chlorhaltigen Substanz, ($C_4 H_{10} As_2$?), die leicht in Wasser und Alkohol löslich ist, und eigenthümlich durchdringend riecht. Durch trocknes Ammoniakgas wird der Stoff in eine weifse Salzmasse verwandelt, die mit Alkohol behandelt Salmiak zurückläfst. Auf die bei diesen Zersetzungen entstehenden Produkte werde ich später zurückkommen. Schwache Säuren sind ohne Einwirkung. Schwefelsäure und Phosphorsäure dagegen machen Chlorwasserstoffsäure frei.

Die Analyse läfst sich nur mit chromsaurem Bleioxyd anstellen, da durch Kupferoxyd noch vor der Verbrennung eine plötzliche unvollkommene Zersetzung eintritt.

I. 0,7165 Substanz gaben 0,4629 Kohlensäure und 0,282 Wasser.

II. 0,947 Substanz gaben 0,602 Kohlensäure und 0,374 Wasser.

0,3405 Grm. der Substanz gaben 0,308 Chlorsilber und 0,06 Grm. bei der Verbrennung des Filters erhaltenes Silber. Berechnet man den Arsenikgehalt aus dem Verlust, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

		I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	C_4	17,83	—	17,57	—	17,32
Wasserstoff	H_{12}	4,37	—	4,34	—	4,24
Arsenik	As_2	„	—	„	—	53,34
Chlor	Cl_2	22,90	—	„	—	25,10
		100,00	—	100,00	—	100,00.

Der etwas zu gering gefundene Chlorgehalt erklärt sich leicht aus einer geringen Verunreinigung dieser Verbindung durch Kakodyloxychlorür, dessen Bildung sich nicht ganz vermeiden läfst.

Die Bestimmung der Dampfdichte gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz	0,414
Beobachtetes Volumen	102,0 C. C.
Abzuziehender Quecksilberdruck der Oelsäule	7,6‴
Abzuziehender Quecksilberdruck	8,5‴
Temperatur	117° C.
Barometerstand	332‴

Aus diesem Versuche findet sich das specifische Gewicht zu 4,56. Die Rechnung giebt:

4 Vol.	Kohlenstoff	3,371
12 „	Wasserstoff	0,825
2 „	Arsenik	10,365
2 „	Chlor	4,880
		19,441 : 4 = 4,86.

Die Bestandtheile sind daher, wie sich erwarten liefs, auf dieselbe Weise verdichtet, wie in der Cyanverbindung,

indem auch hier ein Maafstheil Kakodyldampf mit einem Maafstheil Chlor ohne Condensation vereinigt ist.

6. Wasserhaltiges Kakodylchlorür.

Leitet man über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Chlorwasserstoffgas, unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts, in reines Kakodyloxyd, so wird dasselbe mit grofser Heftigkeit unter bedeutender Erhitzung absorbirt. Die Flüssigkeit theilt sich dabei in zwei Schichten, indem sich zugleich eine kaum ein halbes Procent von der angewandten Substanz betragende Menge eines ziegelrothen Stoffes aussondert, auf den ich später zurückkommen werde. Befindet sich die Flüssigkeit, um die schnell bis zum Kochpunkt steigende Erhitzung zu vermeiden, in einer Kältemischung und fährt man mit dem Einleiten des Gases so lange fort, bis keine Absorption mehr stattfindet, so erhält man eine homogene Flüssigkeit, aus der schon bei Berührung mit eckigen Körpern eine grofse Menge Gas wieder entweicht. Erhitzt man das auf diese Art erhaltene Produkt in einer Atmosphäre von Kohlensäure, bis kein Gas mehr ausgetrieben wird, so theilt es sich wieder in jene beiden Schichten, die sich auch bei der Destillation in der Vorlage wiederfinden. Die obere ist dünnflüssig und zeigt alle Eigenschaften des Kakodylchlorürs, die untere dagegen besitzt eine so zähe dickflüssige Beschaffenheit, dafs sie nicht durch fein ausgezogene Glasröhrchen aufgesogen werden kann, was bei der oberen sehr leicht geschieht. Da bei dieser Zersetzung aufser den erwähnten Stoffen keine anderen weiter entstehen, so kann die untere Schicht nichts anderes seyn, als ein wasserhaltiges Chlorkakodyl. Es folgt nämlich aus den früheren Betrachtungen, dafs bei der Einwirkung des Gases auf das Oxyd Kakodylchlorür und Wasser entsteht, welches letztere daher, da es weder in der gebildeten Verbindung aufgelöst seyn kann, noch sich abscheidet, im Ent-

stehungsmomente die ihm direkt mangelnde Eigenschaft erlangt, mit dem Chlorür zusammenzutreten. Bei der Destillation entweicht dieses Wasser zum Theil mit dem überschüssig aufgelösten Gase; daher die Theilung der Flüssigkeit in jene beiden Schichten, welche aus dem wasserfreien und wasserhaltigen Chlorür bestehen, die nur wenig in einander auflöslich sind. Dafs diese Ansicht die richtige ist, ergiebt sich zugleich aus dem Umstande, dafs Chlorcalciumstücke in der erwähnten zähen Flüssigkeit zerfliefsen und ein Chlorkakodyl zurücklassen, welches fast chemisch rein ist. Eine Analyse dieser interessanten Verbindung habe ich nicht anstellen können, da sie sich, wie erwähnt, bei der Destillation unter Ausgabe von Wasser zersetzt und ohne diese Destillation durch darin aufgelöste Chlorwasserstoffsäure verunreinigt ist.

7. Kakodyljodür.

Bei der Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure sammelt sich in der Vorlage unter dem mit übergehenden Wasser ein gelbliches ölartiges Liquidum an, aus dem sich bei dem Erkalten Krusten einer gelben festen Substanz absetzen, die bei langsamer Abkühlung in sehr schön ausgebildeten durchsichtigen rhomboidalen Tafeln anschiefst. Um die flüssige Substanz, welche Kakodyljodür ist, von dieser festen zu trennen, kühlt man die Vorlage in einer Kältemischung ab, trennt das allein flüssig bleibende Jodür und destillirt es noch einmal mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Das von dem festen krystallinischen Stoffe getrennte Eis liefert während des Aufthauens noch eine beträchtliche Menge des Jodürs, welches indessen weniger rein ist. Um es vom Wasser und der überschüssigen Jodwasserstoffsäure zu trennen, läfst man es in einer mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Glasröhre einige Tage mit Aetzkalk und Chlorcalcium in Berührung, und

destillirt es zuletzt in einer ebenfalls hermetisch verschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre, bis die Hälfte oder höchstens zwei Drittel übergegangen sind. Das auf diese Weise erhaltene Jodür bildet ein dünnflüssiges gelbliches Liquidum von einem Ekel erregenden durchdringenden, dem Chlorkakodyl ähnlichen Geruche. Es besitzt ein bedeutendes specifisches Gewicht: Chlorcalcium schwimmt darauf, Aetzkalk dagegen sinkt darin zu Boden. Bei —10°C. ist es noch flüssig. Der Kochpunkt scheint bedeutend über 100° C. zu liegen; jedoch destillirt die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen leicht über. Der Dampf ist gelb gefärbt, wie das Gas der unterchlorigen Säure. An der Luft raucht die Substanz nicht; wird sie aber nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt, so bilden sich sehr schöne prismatische Krystalle darin; welche die Gestalt geschobener vierseitiger Prismen besitzen, mit einer gegen die kleineren Seitenkanten gerichteten Abstumpfung. Diese Form könnte, so weit es sich ohne genauere Winkelmessung beurtheilen läfst, dem Alkargen angehören und durch eine Verlängerung der Hauptachse und eine abnorme Vergröfserung der einen Zuschärfungsfläche bis zum Verschwinden der anderen entstanden seyn. Das Jodkakodyl ist löslich in Aether und Alkohol, aber unlöslich in Wasser. Schwefelsäure zersetzt es unter Ausscheidung von Jod; ebenso Salpetersäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellleuchtender rufsender Flamme unter Entwickelung von Joddämpfen. Gegen Sublimat verhält es sich, wie die übrigen bereits betrachteten Körper. Die erste Analyse wurde mit chromsaurem Bleioxyd angestellt.

I. 1,0095 Substanz gaben 0,3730 Kohlensäure und 0,235 Wasser.

Da eine kleine Menge Jod bei der Verbrennung ausgeschieden und mit in das Chlorcalciumrohr übergeführt war, so wurde der Versuch mit Kupferoxyd in einem Verb re

rungsrohr wiederholt, dessen vorderer Theil mit Kupferdrehespähnen angefüllt war. Es zeigte sich eine Spur von Jod im Chlorcalcium:

II. 1,8590 Substanz gaben 0,5215 Kohlensäure und 0,3160 Wasser.

III. 1,1650 gaben 0,4570 Kohlensäure u. 0,2735 Wasser.

Zur Bestimmung des Jodgehalts wurden 1,284 der Verbindung in schwachem Alkohol gelöst, durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und unmittelbar nach der Fällung mit Salpetersäure erwärmt. Die Lösung gab 1,317 geglühtes Jodsilber.

1,201 der Verbindung mit Zinkoxyd oxydirt gaben 0,8605 Schwefelarsenik. 0,728 davon, mit Salpetersäure oxydirt, lieferten 1,0142 schwefelsauren Baryt und 0,2683 Schwefel.

Die Zusammensetzung der Substanz ist daher:

		I.	II.	III.	berechnet.
Kohlenstoff	C_4	10,21 —	10,76 —	10,84 —	10,55
Wasserstoff	H_{12}	2,38 —	2,62 —	2,61 —	2,58
Arsenik	As_2	„ —	„ —	31,47 —	32,43
Jod	J_2	„ —	„ —	55,25 —	54,44
				100,17 —	100,00.

Die Versuche, welche ich zur Bestimmung der Dampfdichte angestellt habe, führten zu keinem Resultate, da die Verbindung noch unter ihrem Kochpunkte theilweise durch Quecksilber, unter Bildung von Jodquecksilber, zersetzt wird. Die Verdichtungsverhältnisse dürften indessen nicht von denen des Chlorkakodyls verschieden seyn. Legt man die erhaltenen Zahlenresultate, denen die Formel $C_4 H_{12} As_2 + J_2 = Kd J_2$ entspricht, zum Grunde, so erhält man für die berechnete Dampfdichte:

4 Vol.	Kohlenstoffdampf . . .	3,371
12 „	Wasserstoff	0,825
2 „	Arsenikdampf	10,367
2 „	Joddampf	8,701
		23,264 : 4 = 5,816.

8. Kakodylbromür.

Diese Verbindung, welche erhalten wird, wenn man höchst concentrirte Bromwasserstoffsäure mit Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd der Destillation unterwirft, bildet eine nicht rauchende gelbgefärbte Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften auf das Vollkommenste mit dem Chlorkakodyl übereinstimmt. Ich habe es daher für überflüssig gehalten, eine Analyse derselben anzustellen, da kein Zweifel darüber obwalten kann, dafs ihre Zusammensetzung der Formel $C_4 H_{12} As_2 + Br_2 = Kd Br_2$ entspricht. Mit Wasser erhitzt, wird dieser Stoff in ein an der Luft rauchendes Oxybromür verwandelt, auf das ich später zurückkommen werde.

9. Kakodylfluorür.

Auch dieser Stoff wird auf dieselbe Art erhalten, wie die vorstehend beschriebenen. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von unerträglich widrigem und stechendem Geruch, die in Wasser unlöslich ist, aber ebenfalls eine Zersetzung durch dasselbe zu erleiden scheint. Da der Stoff Glas zersetzt, würde er nur in besonderen Platingefäfsen rein erhalten werden können. Aus seiner Entstehung und Zersetzung, welche ebenfalls mit der der übrigen hierhergehörigen Verbindungen genau übereinstimmen, ergiebt sich, dafs seine Zusammensetzung keine andere seyn kann, als die der Formel $C_4 H_{12} As_2 + F_2 = Kd F_2$ entsprechende.

C. Oxyhaloidsalze des Kakodyls.

Die in diesem Abschnitte zusammengefafsten Stoffe sind in vieler Beziehung merkwürdig. Sie bieten ein Beispiel

von Verbindungen organischer Oxyde mit Haloidsalzen dar, die sich direkt aus ihren näheren Bestandtheilen bilden und auch direkt wieder in dieselben zerlegen lassen. Ihre Entstehung fällt mit einer Zersetzungserscheinung zusammen, welche im Gebiete der anorganischen Chemie zu den gewöhnlichsten gehört, bei organischen Stoffen dagegen, wie ich glaube, gänzlich neu ist. Die Chlorverbindungen des Wismuths, des Zinnes, des Antimons und vieler anderer Metalle zerfallen bekanntlich theilweise unter Einwirkung von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Oxyd, das in Verbindung mit dem unveränderten Chlorid Stoffe erzeugt, die wir basische Chlorverbindungen oder Oxychloride nennen. Das Kakodyl zeigt ein auf das Vollkommenste mit jenen Metallen übereinstimmendes Verhalten. Wir sehen unter denselben Verhältnissen dieselben Verbindungen daraus hervorgehen. Diese Oxyhaloide bilden sich auserdem durch direkte Verbindung ihrer näheren Bestandtheile. Dieselbe Erscheinung beobachten wir nicht wieder bei den Verbindungen des Kakodyls. Wie sich Queckeilberchlorid mit dem Oxyde desselben Metalls vereinigt, ebenso tritt das Oxyd des Kakodyls mit dem Jodür desselben zu einer krystallisirbaren Verbindung zusammen.

Die Ansichten über die Constitution dieser Körper sind getheilt. Man hat sie als Verbindungen von Oxyden mit Haloiden betrachtet, oder aber als Oxyde, in denen ein Theil der Sauerstoffatome durch das entsprechende Aequivalent des Salzbilders ersetzt ist. Versucht man es, diese letztere Ansicht auf die Kakodylverbindungen anzuwenden, so ergeben sich Thatsachen, welche mit den Vorstellungen im Widerspruche stehen, die allgemein in der Wissenschaft als richtig anerkannt sind. Wir können daher über die Interpretation der erhaltenen Resultate nicht in Zweifel seyn, und glauben darin einen gewichtigen Grund für die Ansicht zu

finden, dafs es weniger die Zahl und Lagerung der Atome, als der in ihrer Natur begründete Gegensatz ist, in welchem wir das wahre Wesen der organischen Verbindung zu suchen haben. Je mehr sich gegenwärtig die Forschungen der Wissenschaft auf einem Felde bewegen, wo sich dieser Gegensatz allerdings der Wahrnehmung zu entziehen scheint, um so wichtiger dürfte es seyn, die Fälle hervorzuheben, wo er sich mit derselben Bestimmtheit ausspricht, die für den Entwickelungsgang der anorganischen Chemie so bedeutungsvoll gewesen ist. Die nachstehenden Resultate werden diese Bemerkung rechtfertigen.

10. Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Sublimat auf Kakodyloxyd. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung des letzteren mit einer gleichfalls verdünnten Sublimatlösung, so bildet sich ein voluminöser weifser Niederschlag, der aus einem Gemenge jener Verbindung mit Quecksilberchlorür besteht. Der penetrante Geruch der Flüssigkeit verschwindet dabei vollkommen. Durch Auspressen des erhaltenen Niederschlags zwischen Löschpapier, Wiederauflösen in kochendem Wasser und dreimaliges Umkrystallisiren, kann man den Stoff leicht vom Quecksilberchlorür befreien und völlig rein erhalten. Die Darstellung gelingt noch leichter mit der Flüssigkeit, welche man durch langsame Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft erhält, und die im Alkohol leicht löslich ist. In beiden Fällen darf man indessen nie so viel von der Chlorverbindung hinzusetzen, dafs die Auflösung geruchlos wird, weil ein Ueberschufs von Sublimat die gebildete Verbindung sogleich wieder zersetzt. Wendet man diese Vorsicht nicht an, so erhält man oft nur Quecksilberchlorür und läuft Gefahr, die ganze Darstellung zu verlieren. Uebrigens eignet sich jede dem Oxyde entsprechende Verbindungsstufe des Kakodyls gleich

gut zur Bereitung dieses Stoffes. Die Verbrennung desselben gelingt am besten mit Kupferoxyd in einem sehr langen Verbrennungsrohr, dessen vorderer Theil chromsaures Bleioxyd enthält. Da es nicht ganz vermieden werden kann, dafs eine kleine Menge Quecksilberchlorür mit in das Chlorcalciumrohr übergeht, so wurden an dem etwas langen Stiele desselben zwei Kugeln angebracht, um das mit übergetriebene Chlorür für sich aufzufangen. Es setzte sich schon in der ersten Kugel vollständig ab, und konnte, nachdem der Apparat gewogen war, durch Abschneiden des Stiels und Austrocknen desselben genau bestimmt werden. Zur Analyse wurde eine aus reinem Cyankakodyl bereitete, dreimal umkrystallisirte, über Schwefelsäure im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz angewandt.

I. Angewandte Substanz	2,162
Wasser und Quecksilberchlorür . . .	0,4235
Quecksilberchlorür	0,0805
Kohlensäure	0,4870.
II. Angewandte Substanz	1,3245
Wasser und Quecksilberchlorür . . .	0,2140
Quecksilberchlorür	0,004
Kohlensäure	0,300.

Zu der Bestimmung des Quecksilbers habe ich mich einer Methode bedient, welche eine grofse Genauigkeit zuläfst und in jeder Beziehung vor der gewöhnlichen auf nassem Wege den Vorzug verdient. Es wurden nämlich 2,082 Grm. der Substanz mit einem Gemenge von Kalk und chlorsaurem Kali in einem mit dem offenen Ende einige Zoll aus dem Ofen hervorstehenden Verbrennungrohr, in dessen hinterm Ende sich ein Stückchen chlorsaures Kali befand, unter Beobachtung der bei den organischen Analysen üblichen Vorsichtsmafsregeln geglüht. Nach Beendigung der Gasentwickelung wurde der hervorstehende, das abdestillirte

Quecksilber enthaltende Theil der Röhre abgesprengt, gewogen, getrocknet, gereinigt und wieder gewogen, wobei sich ein Gehalt von 1,0593 Grm. Quecksilber ergab. Bei Wiederholung des Versuchs mit 1,142 Grm. Substanz wurden 0,579 Quecksilber erhalten.

Der Arsenikgehalt wurde auf die Art ermittelt, daß 0,8584 Grm. des Stoffes in einem Verbrennungsrohr mit einem Gemenge von zwei Theilen chlorsaurem Kali und einem Theile Kalk oxydirt und von Quecksilber getrennt wurden. Der Inhalt des Verbrennungsrohrs in Salzsäure aufgelöst, gaben 0,3745 quecksilberfreies Schwefelarsenik. 0,3270 Grm. dieses Niederschlags in rauchender Salpetersäure aufgelöst, hinterließen 0,004 Rückstand und lieferten mit Chlorbarium gefällt, 1,2953 schwefelsauren Baryt. Dieser Versuch entspricht 19,25 pCt. Arsenik. Da Chlorsilber in einer Quecksilber enthaltenden Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, so wurden 2,082 der Verbindung zur vorgängigen Trennung des Quecksilbers auf die gewöhnliche Weise über glühenden Kalk geleitet. Dieser Kalk, in Essigsäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, lieferte 1,450 Chlorsilber und 0,0528 mit dem verbrannten Filter erhaltenes Silber.

Faßt man das Resultat dieser Versuche zusammen, so ergiebt sich für diese Verbindung eine Zusammensetzung, die dem nachstehenden Atomverhältnisse nahe kommt:

		I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	C_4	6,23	—	6,26	—	6,32
Wasserstoff	H_{12}	1,76	—	1,76	—	1,55
Arsenik	As_2	19,25	—	„	—	19,43
Sauerstoff	O	3,94	—	„	—	2,06
Quecksilber	Hg_2	50,80	—	50,70	—	52,33
Chlor	Cl_4	18,02	—	„	—	18,30
		100,00				100,00.

Für die Richtigkeit dieser Annahme in Beziehung auf

Kohlenstoff, Wasserstoff, Arsenik, Quecksilber und Chlor liefert die Uebereinstimmung der Rechnung und des Versuchs den unzweifelhaften Beweis. Nicht mit gleicher Sicherheit läfst sich dagegen diese Annahme bei dem Sauerstoff rechtfertigen. Wir können 1, $1\frac{1}{2}$, ja selbst 2 Atome darin annehmen, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, welche aus der unvermeidlichen Unsicherheit der uns zu Gebote stehenden analytischen Methoden entspringt. Wenn ich daher die in der Rechnung gemachte Voraussetzung bei der nachstehenden Entwickelung zum Grunde lege, so geschieht diefs nicht, weil ich sie für die einzig richtige halte, sondern weil sie die Zersetzungserscheinungen des Stoffes am einfachsten erklärt. Resultate, auf die ich bei der Untersuchung einer höheren Oxydationsstufe des Kakodyls geführt bin, machten es mir vielmehr sehr wahrscheinlich, dafs die vorliegende Verbindung $1\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff enthält. Ehe ich indessen nicht die Untersuchung jener Verbindung, die den Schlüssel zur Lösung dieser Frage zu enthalten scheint, beendigt habe, wage ich es nicht, mich für die letztere Ansicht zu entscheiden, die allerdings einige in der organischen Chemie höchst ungewöhnliche Zersetzungserscheinungen voraussetzen würde. Indem ich daher gegenwärtig von der ersten Voraussetzung ausgehe, behalte ich mir vor, in demjenigen Theile dieser Untersuchung, welcher die höheren Verbindungsstufen des Kakodyls umfafst, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Legen wir die empirische Formel $C_4\ H_{12}\ As_2\ O\ Hg_2\ Cl_4$ zum Grunde, so ist die rationelle Zusammensetzung dieses Stoffes einer doppelten Auslegung fähig. Wir können ihn als die Verbindung eines höheren Chlorkakodyls mit Quecksilberoxydul, nämlich als $Kd\ Cl_4 + Hg_2\ O$, oder als eine nach der Formel $Kd\ O + Hg_2\ Cl_4$ zusammengesetzte Verbindung von Kakodyloxyd mit Sublimat betrachten. Folgende

Gründe bestimmen mich, der letzteren Ansicht den Vorzug zu geben.

Versetzt man eine verdünnte Lösung des Körpers mit weniger Kalihydrat, als zur völligen Fällung des Sublimats erforderlich ist, so scheidet sich gelbes Quecksilberoxydhydrat aus, das sich, indem es oxydirend auf das ausgeschiedene Kakodyloxyd wirkt, nach wenigen Augenblicken in Quecksilberchlorür verwandelt. Dieses wird nun erst bei einem gröfseren Zusatze von Kalihydrat, unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul, zersetzt, welches letztere abermals oxydirend auf das frei gewordene Kakodyloxyd wirkt, und dadurch eine theilweise Reduction erleidet. Kalihydrat zeigt daher ursprünglich Quecksilberchlorid in der Verbindung an, und die schwarze Fällung, welche man unter Umständen dadurch erhält, mufs als das Resultat einer für sich bestehenden später eintretenden Zersetzung betrachtet werden.

Bei dem Uebergiefsen der Verbindung mit Jodwasserstoffsäure, entsteht augenblicklich rothes Quecksilberjodid, das sich unter Ausscheidung gelber ölartiger Tropfen in der überschüssigen Säure auflöst. Bei der Destillation geht diese ölartige Substanz über. Sie hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Jodkakodyls. In der Retorte bleibt jodwasserstoffsaures Quecksilberchlorid zurück.

$$\left.\begin{matrix} Kd\,O + Hg_2\,Cl_4 \\ 2\,H_2\,J_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\,J_2 \\ Hg_2\,Cl_4 + H_2\,J_2 \end{matrix}$$

Chlorwasserstoffsäure zeigt ein ganz analoges Verhalten. Es entsteht Chlorkakodyl und Sublimat.

$$\left.\begin{matrix} Kd\,O + Hg_2\,Cl_4 \\ H_2\,Cl_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\,Cl_2 \\ Hg_2\,Cl_4 \\ H_2\,O \end{matrix}$$

Die übrigen Wasserstoffsäuren bieten dieselben Erscheinungen dar.

Durch stärkere Sauerstoffsäuren, namentlich durch Phosphorsäure, wird die Verbindung kaum zersetzt. Bei der Destillation geht zwar Wasser über, welches nach Chlorkakodyl riecht, aber nur eine so geringe Menge davon enthält, dafs sich kaum Spuren davon abscheiden. Dieses Verhalten spricht besonders gegen das Vorhandenseyn von Quecksilberoxydul in der Verbindung.

Bei der Destillation mit phosphoriger Säure entsteht Chlorkakodyl unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür, indem die Säure das Kakodyloxyd reducirt, dessen Radikal mit der Hälfte vom Chlor des Sublimats zusammentritt:

$$\left.\begin{matrix} 2\,(Kd\,O + Hg_2\,Cl_4) \\ P_2\,O_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2\,Kd\,Cl_2 \\ 2\,Hg_2\,Cl_2 \\ P_2\,O_5 \end{matrix}$$

Ein gröfserer Zusatz von phosphoriger Säure bewirkt endlich eine vollständige Reduction des Quecksilbers.

Metallisches Zinn, Quecksilber, und alle den Sublimat reducirende Substanzen zeigen ein gleiches Verhalten.

Goldchlorid und die leicht desoxydirbaren Metalloxyde werden in ihren Auflösungen durch das Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid, wie durch das freie Oxyd reducirt, indem Chlorwasserstoffsäure und Kakodylsäure entsteht:

$$\left.\begin{matrix} Au_2\,Cl_6 \\ 3\,H_2\,O \\ Kd\,O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Au_2 \\ 3\,H_2\,Cl_2 \\ Kd\,O_4 \end{matrix}$$

Die Zersetzung, welche der Stoff bei dem Kochen für sich und namentlich bei einem Ueberschufs von Quecksilberchlorid erleidet, beruht auf demselben Grunde. Es entsteht Quecksilberchlorür, welches zu Boden fällt, Chlorkakodyl, welches mit den Wasserdämpfen entweicht, und Kakodylsäure, die in der Auflösung bleibt:

$$4\,(Kd\,O + Hg_2\,Cl_4) \left\{ \begin{array}{l} 3\,Kd\,Cl_2 \\ Kd\,O_4 \\ 3\,Hg_2\,Cl_2 \\ Hg_2\,Cl_4 \end{array} \right.$$

Wenn gleich die Entstehung des Kakodyloxyd-Quecksilberchlorids in formeller Beziehung keine Schwierigkeiten darbietet, so mufs es doch im höchsten Grade auffallend erscheinen, wenn wir das Kakodyloxyd, dessen Verwandtschaft zum Sauerstoff einen solchen Grad erreicht, dafs es sich, mit diesem Gase in Berührung, momentan bis zur Entzündung erhitzt, unverändert mit einer Substanz zusammentreten sehen, welche zu den kräftigsten Oxydationsmitteln gehört, die wir kennen.

Diese Thatsache wäre allerdings wenig geeignet, obige Annahme in Beziehung auf den Sauerstoffgehalt zu unterstützen, wenn nicht andererseits die Entstehung des Stoffes aus der Flüssigkeit, welche man durch direkte Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft erhält, auf eine Alternative führte, welche diesen Umstand erklärlich macht.

Der Stoff nämlich, welcher in diesem gemengten Oxydationsprodukt die Bildung der Quecksilberverbindung bedingt, bildet eine Flüssigkeit, die in ihrer Zusammensetzung fast vollkommen mit dem Alkarsin übereinstimmt, rücksichtlich ihrer Eigenschaften aber sehr weit davon absteht, indem sie an der Luft weder raucht, noch sich entzündet, und nur sehr langsam oxydirt wird.

Die mit diesem Stoffe angestellten Versuche lassen es für den Augenblick noch unentschieden, ob derselbe als eine isomere Modification des Kakodyloxyds, oder als eine nach der Formel $Kd_2\,O_3$ zusammengesetzte höhere Oxydationsstufe betrachtet werden mufs. Ist das erstere der Fall, so erklärt sich das Bestehen der Quecksilberverbindung einfach aus der schwierigeren Oxydirbarkeit dieser Modifica-

tion. Sollte sich dagegen die letztere Ansicht als die richtige bewähren, und die Quecksilberverbindung nicht die niedere, sondern diese höhere Oxydationsstufe enthalten, so würde nicht nur die Bildung derselben mit einer der gewöhnlichsten Reactionen zusammenfallen, sondern auch ihr Verhalten gegen oxydirende und reducirende Mittel, so wie gegen die Wasserstoffsäuren der einfachsten Auslegung fähig seyn, indem diese höhere Oxydationsstufe, durch die Einwirkung der Wasserstoffsäuren, gleich den anorganischen Hyperoxyden, in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfallen müfste, von denen das erstere für sich dann ferner die ihm eigenthümlichen Zersetzungen erleiden würde. Ich hoffe durch Versuche, mit denen ich jetzt beschäftigt bin, diese Alternative entscheiden zu können, und werde in dem zweiten Theile dieser Abhandlung, welche die höheren Verbindungsstufen umfafst, auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

Das Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd bildet in dem Zustande, wie es durch Fällung erhalten wird, ein blendend weifses, krystallinisches Pulver. Aus seiner wässerigen Lösung scheidet es sich bei dem Abkühlen in grofsen, äufserst zarten, atlasglänzenden Krystallschuppen aus. Bei langsamer Abkühlung kann es in kleinen rhombischen Tafeln mit Winkeln von ohngefähr 60° und 120° krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind indessen zu klein, um eine genauere Messung zu gestatten.

100 Theile kochendes Wasser lösen 3,47 Theile auf; bei 18° C. enthält die Lösung nur noch 0,21 Theile.

In Alkohol ist der Stoff ebenfalls löslich; kochender nimmt mehr davon auf, als kalter. Es ist vollkommen geruchlos. Gelangt aber nur das geringste Stäubchen davon in die Nase, so entsteht die Empfindung eines sehr lange anhaltenden unerträglichen Geruches. Der Geschmack ist

ekelhaft metallisch, und schon im geringsten Grade Uebelkeit erregend. In gröfserer Menge wirkt die Substanz aufserordentlich giftig. Sie zersetzt sich bei dem Erhitzen leicht, und verflüchtigt sich an der Luft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In verschlossenen Gefäfsen geglüht, bildet sich, unter Ausgabe stinkender Dämpfe, ein Sublimat von Quecksilberchlorid, Calomel und Erytrarsin, indem eine lockere und poröse Kohle zurückbleibt, die an der Luft unter Verbreitung eines Arsenikgeruchs leicht ohne Rückstand verbrennt.

11. Quecksilberbromid-Kakodyloxyd.

Dieser Stoff zeigt eine solche Uebereinstimmung mit der entsprechenden Chlorverbindung, dafs ich es für überflüssig gehalten habe, eine Analyse desselben anzustellen. Er entsteht ebenfalls aus dem Kakodyloxyd, oder dem daraus an der Luft erhaltenen gemischten Oxydationsprodukte auf Zusatz von Quecksilberbromid, und läfst sich durch Krystallisation leicht rein erhalten. Er bildet in diesem Zustande ein weifses krystallinisches Pulver, das einen kaum bemerkbaren Stich in das Gelbliche zeigt, und das weniger geneigt ist aus seinen wässerigen Lösungen in Krystallblättern anzuschiefsen, als die Chlorverbindung.

Es zeigt ohngefähr denselben Grad von Auflöslichkeit, wie die Chlorverbindung, ist ebenfalls geruchlos, ekelhaft metallisch schmeckend und durch Kochen der wässerigen Lösung leicht zersetzbar. In verschlossenen Gefäfsen schwach erhitzt, schmilzt es bevor es anfängt sich zu zersetzen. Bei stärkerem Erhitzen tritt eine Zersetzung ein; es entsteht Quecksilberbromid und -Bromür, welche sublimiren, und eine abdestillirende, stinkende, bromhaltige Flüssigkeit, während Kohle zurückbleibt. Bei dem Erhitzen an der Luft verbrennt der Stoff theilweise und verflüchtigt sich ohne Rück-

stand. Das übrige Verhalten und die Zersetzungen, welche er zeigt, sind genau dieselben, welche ich bei der entsprechenden Chlorverbindung angegeben habe.

12. Basisches Chlorkakodyl.

Man erhält diesen Stoff bei der Behandlung des Chlorürs mit Wasser, oder noch leichter durch Destillation von Kakodyloxyd mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure. Bei der ersten behufs der nachstehenden Versuche vorgenommenen Darstellung wurden 40 Grm. Kakodyloxyd mit verdünnter Säure, und darauf mit Kreidepulver und Wasser bei völligem Luftausschluss destillirt. Das erhaltene Produkt über Chlorcalcium getrocknet, und in einer Destillationsröhre gereinigt, zeigte bei der Analyse mit chromsaurem Bleioxyd folgende Zusammensetzung:

I. 0,8682 Substanz gaben 0,5530 Kohlensäure und 0,3351 Wasser.

II. 0,7041 Substanz gaben 0,4377 Kohlensäure und 0,2688 Wasser.

0,6481 mit Nickeloxyd verbrannt, gaben 0,8005 Schwefelarsenik. 0,7480 Grm. davon gaben 2,602 schwefelsauren Baryt und 0,055 durch Schmelzen von Feuchtigkeit befreiten Schwefel.

0,5419 Grm. mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd gekocht, gaben 0,3997 Chlorsilber und 0,04 durch Verbrennen des Filters erhaltenes metallisches Silber.

0,5298 Grm. in einem Verbrennungsrohr über glühenden Kalk geleitet, gaben 0,407 Chlorsilber und 0,007 Silber. Der zu dem Versuche benutzte Kalk enthielt nach einem Präliminarversuch 0,0027 Grm. Chlor.

Um jeden Zweifel über die Zusammensetzung dieser Substanz zu beseitigen, habe ich noch zwei Darstellungen derselben vorgenommen. Bei der ersten, deren Produkt ich

mit *(a)* bezeichnen will, wurde das Kakodyloxyd zweimal, bei der zweiten (mit *b* bezeichnet) dreimal mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure destillirt. Die Untersuchung der auf diese Art erhaltenen, und wie oben gereinigten Produkte gab folgendes Resultat:

III. 0,679 Substanz *(a)* gaben 0,4387 Kohlensäure und 0,2642 Wasser.

1,3945 *(a)* mit Salpetersäure oxydirt, gaben 1,0247 Chlorsilber und 0.006 Silber.

0,7811 *(b)* auf dieselbe Art behandelt, lieferten 0,578 Chlorsilber und 0.0098 Silber.

Aus diesen Versuchen, von denen ich I. und III. als die genauesten betrachte, ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Mittel v. I. u. III.
Kohlenstoff	17,62	17,12	17,86	„ — 17,74
Wasserstoff	4,29	4,24	4,32	„ — 4,31
Arsenik	55,15	„	„	„ — 55,15
Chlor	18,88	18,43*)	18,69	18,34 — 18,78
Sauerstoff	4,10	„	„	„ — 4,02
	100,00			100,00.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich für Kohlenstoff, Wasserstoff, Arsenik und Chlor genau das Atomverhältnifs $C_4 H_{12} As_2 Cl_{1\frac{1}{2}}$. Wie viel von dem 4 pCt. betragenden Sauerstoffgehalt der Verbindung wesentlich angehört, läfst sich aus der Analyse nicht unmittelbar bestimmen, da es trotz aller angewandten Sorgfalt unmöglich ist, eine partielle Oxydation der Verbindung völlig zu vermeiden, und sich aufserdem die sämmtlichen Beobachtungs-

*) Der bei der Oxydation durch Salpetersäure etwas geringer gefundene Chlorgehalt erklärt sich leicht aus einem bei diesen Versuchen unvermeidlichen Verluste.

fehler bei dieser aus dem Verluste bestimmten Gröfse summiren. Dafs indessen dieser wesentliche Sauerstoffgehalt nicht viel über 1½ pCt. betragen kann, ergiebt sich aus dem Umstande, dafs bei einer anderen Voraussetzung die übrigen mit grofser Genauigkeit ausgeführten Bestimmungen sämmtlich bedeutender, als es mit einer theoretisch möglichen Zusammensetzung des Körpers verträglich ist, ausfallen würden. Nimmt man, von diesem Umstande ausgehend, eine gegen 2 pCt. betragende Sauerstoffverunreinigung an, so erhält man folgende berechnete und gefundene Zusammensetzung:

		gefunden.		berechnet.
Kohlenstoff . .	C_4	18,21	—	18,22
Wasserstoff . .	H_{12}	4,43	—	4,46
Arsenik	As_2	56,61	—	56,04
Chlor	$Cl_{1\frac{1}{2}}$	19,28	—	19,79
Sauerstoff . . .	$O_{\frac{1}{2}}$	1,47	—	1,47
		100,00	—	100,00.

Diesen Zahlen zufolge mufs die Verbindung als ein basisches Chlorkakodyl betrachtet werden, das aus 1 At. Oxyd und 3 At. der Chlorverbindung besteht, nämlich:

$$(C_4\ H_{12}\ As_2 + O) + 3\ (C_4\ H_{12}\ As_2 + Cl_2) = Kd\ O + 3\ Kd\ Cl_2.$$

Die Entstehung der Substanz erklärt sich leicht: das Chlorkakodyl zerfällt unter Wasserzersetzung in Chlorwasserstoff und dieses basische Chlorür:

$$\left.\begin{matrix} 4\ Kd\ Cl_2 \\ H_2\ O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\ O + 3\ Kd\ Cl_2 \\ Cl_2\ H_2 \end{matrix}$$

Der Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte lieferte folgende Daten:

Angewandte Substanz	0,247
Dampfvolumen	69,78 C. C.

Temperatur	164° C.
Barometerstand	328‴
In Beziehung auf das Oelbad corrigirtes, vom Barometer abzuziehendes Quecksilbervolumen	57,8‴

Die daraus berechnete Dichtigkeit beträgt 5,46. Sie stimmt so genau, als es die Natur des Versuchs gestattet, mit der Voraussetzung überein, dafs sich das Oxyd und Chlorür ohne Verdichtung mit einander verbunden haben:

3 Vol.	Chlorkakodyl	13,58
1 „	Kakodyloxyd	7,83
		21,41 : 4 = 5,35.

Was die Eigenschaften dieser basischen Verbindung anbelangt, so kann ich mich im Allgemeinen auf das beziehen, was ich bereits früher über das Verhalten der neutralen Chlorverbindung, mit der sie die gröfste Aehnlichkeit besitzt, angeführt habe. Sie unterscheidet sich jedoch von dieser durch einen bei weitem milderen, indessen immer noch furchtbar durchdringenden Geruch, so wie durch die Eigenschaft, an der Luft weifse Dämpfe auszustofsen. Ihr Kochpunkt liegt bei 109° C.

13. Basisches Bromkakodyl.

Auch dieser Stoff zeigt die gröfste Uebereinstimmung mit der entsprechenden Chlorverbindung, und wird auf dieselbe Art erhalten. Er raucht an der Luft, ist gelb gefärbt, und zeigt die Eigenthümlichkeit, bei dem Erwärmen farblos zu werden, bei dem Erkalten aber wieder seine ursprüngliche Farbe anzunehmen. Bei dem Erhitzen mit metallischem Quecksilber zeigt die Substanz ein sehr merkwürdiges Verhalten, das ich aus Mangel an Material noch nicht weiter habe verfolgen können. Sie verwandelt sich nämlich ohne

Gasentwickelung in eine feste citronengelbe, leicht schmelzbare Substanz, die sich ohne Zersetzung in Dampf verwandeln läfst, und die mit Wasser gekocht in Quecksilber und eine rauchende mit den Wasserdämpfen entweichende Substanz zerfällt. Bei stärkerer Erhitzung zersetzt sich der Stoff in Quecksilber, Quecksilberbromür und stinkende, arsenikhaltige flüchtige Produkte. Da er in seinen übrigen Eigenschaften durchaus mit dem Bromkakodyl übereinstimmt, so kann ich mich auf die Mittheilung der Analyse desselben beschränken, welche mit einer Substanz angestellt wurde, die durch zweimalige Destillation von Kakodyloxyd mit ziemlich concentrirter Bromwasserstoffsäure erhalten und wie die entsprechende Chlorverbindung gereinigt war. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd war der vordere Theil des Verbrennungsrohrs mit feinen Kupferdrehspähnen angefüllt, wodurch eine Verunreinigung des gebildeten Wassers durch Kupferbromür völlig vermieden wird.

I. 0,9150 Substanz gaben 0,2920 Wasser und 0,4750 Kohlensäure.

II. 0,9990 Substanz gaben 0,3305 Wasser und 0,5375 Kohlensäure.

0,8265 Grm. in Alkohol aufgelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und mit etwas Salpetersäure erhitzt, gaben 0,636 Bromsilber und 0,026 Silber vom verbrannten Filter.

0,5088 mit Zinkoxyd oxydirt, in Salpetersäure aufgelöst, gaben nach Entfernung der Salpetersäure durch Schwefelsäure 0,6310 Schwefelarsenik, von welchem 0,590 nach der Oxydation 0,8882 schwefelsauren Baryt und 0,2148 Schwefel lieferten.

Diese Versuche geben folgende Zahlen:

		I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	C_4	14,35	—	14,84	—	14,70
Wasserstoff	H_{12}	3,55	—	3,67	—	3,60
Arsenik	As_2	45,15	—	„	—	45,21
Brom	$Br_{1\frac{1}{2}}$	34,60	—	„	—	35,29
Sauerstoff	$O_{\frac{1}{2}}$	2,35	—	„	—	1,20
		100,00	—		—	100,00.

woraus sich ergiebt, dafs diese Verbindung eine dem basischen Chlorkakodyl vollkommen analoge Zusammensetzung besitzt, und daher durch die Formel $(C_4 H_{12} As_2 + O) + 3 (C_4 H_{12} As_2 + Br_2) = Kd O + 3 Kd Br_2$ repräsentirt wird.

14. Basisches Jodkakodyl.

Das basische Kakodyljodür entsteht gleichzeitig mit dem Jodkakodyl bei der Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoffsäure. Es setzt sich in gelben krystallinischen Krusten aus der neutralen Verbindung ab. Um es zu reinigen, preſst man es unter luftfreiem Wasser zwischen Löschpapier einige Male aus, wobei die neutrale flüssige Verbindung gröfstentheils entfernt wird. Man kann sie auch durch Auflösen in absolutem Alkohol reinigen, aus dem sie bei dem Erkalten in schönen Krystallen anschiefst. Der anhängende Alkohol läfst sich durch abermaliges Pressen unter Wasser entfernen. Vom Wasser endlich wird sie dadurch befreit, dafs man sie einige Tage im geschmolzenen Zustande mit Chlorcalciumstücken in Berührung läfst und dann für sich in der früher beschriebenen Röhre zur Hälfte überdestillirt. Da dieser Stoff eine fast eben so energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, wie das Kakodyloxyd, so ist es nicht möglich, ihn frei von den sich zugleich bildenden Oxydationsprodukten zu erhalten. Es gelingt diefs ebenso wenig, wenn man die ursprüngliche Substanz zwischen mit Staniol umwickeltem Löschpapier in den Kasten einer

Presse, durch welchen man einen un rochenen Strom Kohlensäure leitet, auspreſst. Bei dem Entfernen des Papiers aus dem Apparate und dem Eintauchen in Wasser erhitzt er sich durch die stattfindende Oxydation schon so bedeutend, daſs er flüssig wird und gänzlich in das Papier eindringt. Ich habe viele Versuche angestellt, um ihn in einem zur Analyse hinlänglichen Grade der Reinheit zu erhalten, die indessen alle an der Unmöglichkeit gescheitert sind, den Luftzutritt gänzlich abzuhalten. Obgleich ich aus diesem Grunde auf eine Analyse desselben habe Verzicht leisten müssen, so giebt doch sein Verhalten und seine Entstehung hinlänglichen Aufschluſs über seine Zusammensetzung. Man kann sich nämlich leicht überzeugen, daſs bei der Destillation des Kakodyloxyds mit Jodwasserstoffsäure aufser der erwähnten neutralen und basischen Jodverbindung keine andere Substanz entsteht. Die in Frage stehende Substanz kann daher nur aus einer Verbindung von Jodkakodyl mit Kakodyloxyd, Wasser oder Jodwasserstoffsäure bestehen. Daſs das letztere nicht der Fall ist, ergiebt sich aus dem Umstande, daſs Kakodyljodür mit Jodwasserstoff digerirt oder destillirt unverändert bleibt. Dagegen gelingt es leicht ihn durch Vermischen des Jodürs mit dem Oxyde direkt darzustellen. Diese beiden Stoffe lassen sich in allen Verhältnissen ohne sichtbare Veränderung im wasserfreien Zustande mit einander mengen. Fügt man aber einen Tropfen Wasser hinzu, so erstarrt die Auflösung augenblicklich zu einer gelben Krystallmasse, die alle Eigenschaften der durch Destillation des Kakodyloxyds mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Substanz besitzt, und die sich, wenn man sie mit einer Wasserschicht bedeckt, in denselben deutlichen Krystallen aus dem Wasser ausscheidet, wie man sie auch bei der auf die andere Weise erhaltenen Verbindung wahrnimmt. Erwägt man endlich noch, daſs bei der Oxydation dieses Stof-

fes an der Luft dieselben Produkte entstehen, welche das Jodkakodyl und das Kakodyloxyd auch für sich unter denselben Verhältnissen erzeugen, so wird jeder Zweifel über die Richtigkeit der in Beziehung auf die Natur dieses Körpers aufgestellten Ansicht beseitigt. Ob indessen die atomistische Zusammensetzung desselben mit der der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung übereinstimmt, läfst sich nicht im Voraus bestimmen, und dürfte bei der abweichenden äufseren Eigenschaft des Stoffes fast zu bezweifeln seyn.

Er bildet eine gelblich gefärbte krystallinische Masse, die aus ihren Auflösungen in schönen, vollkommen durchsichtigen, rhombischen Tafeln krystallisirt. Im Wasser ist die Substanz nur wenig, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei einer weit unter dem Kochpunkt des Wassers liegenden Temperatur, und läfst sich unverändert überdestilliren. An der Luft stöfst sie dicke, weifse Dämpfe aus, erhitzt sich fast momentan, bis zum Flüssigwerden, und kann sich dabei selbst entzünden. Sie verbrennt mit rufsender Flamme unter Ausgabe von Joddämpfen.

Sind diese Verbindungen von organischen Oxyden mit Haloidsalzen für die Ansichten, welche man über die Art der organischen Zusammensetzung aufstellen kann, von grofsem Interesse, so ist es nicht minder wichtig, die Eigenthümlichkeiten festzustellen, durch welche sie sich von den analogen anorganischen Verbindungen dieser Art unterscheiden. Als eine solche Eigenthümlichkeit glaube ich den Umstand hervorheben zu müssen, dafs dieses Oxyjodür weder durch Digestion noch durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure in das einfache Jodür zurückgeführt werden kann. Die kräftige Verwandtschaft, welche diesem Beispiele zufolge unter einem Oxyde und einer Haloidverbindung desselben organischen Radikals stattfinden kann, scheint mir besonders geeignet, die Ansichten zu unterstützen, welche Berzelius über die

Constitution der durch Chlorsubstitution aus den Alkoholverbindungen erhaltenen Stoffe aufgestellt hat, und stellt die Möglichkeit in Aussicht, diese bisher nur durch den sogenannten Substitutionsprozefs erzeugten Stoffe durch direkte Verbindung ihrer näheren Bestandtheile zu erzeugen.

Ich beschliefse diesen Abschnitt über die niederen Verbindungsstufen des Kakodyls mit einer übersichtlichen Zusammenstellung der bisher aufgefundenen und untersuchten Verbindungen, indem ich mir vorbehalte, die höhern Verbindungsstufen, die in ihrer Beziehung zu den bisher abgehandelten ein ganz besonderes Interesse darbieten, in einer späteren Abhandlung zu beschreiben:

$C_4H_{12}As_2$	$=Kd$	Kakodyl.
$C_4H_{12}As_2O$	$=KdO$	Kakodyloxyd.
$C_4H_{12}As_2S$	$=KdS$	Kakodylsulfür.
$C_4H_{12}As_2Se$	$=KdSe$	Kakodylselenür.
$C_4H_{12}As_2Cy_2$	$=KdCy_2$	Kakodylcyanür.
$C_4H_{12}As_2Cl_2$	$=KdCl_2$	Kakodylchlorür.
$C_4H_{14}As_2Cl_2O$	$=KdCl_2+H_2O$	Wasserhaltiges Kakodylchlorür.
$C_4H_{12}As_2J_2$	$=KdJ_2$	Kakodyljodür.
$C_4H_{12}As_2Br_2$	$=KdBr_2$	Kakodylbromür.
$C_4H_{12}As_2F_2$	$=KdF_2$	Kakodylfluorür.
$C_4H_{12}As_2OHg_2Cl_4$	$=KdO+2HgCl_2$	Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid.
$C_4H_{12}As_2OHg_2Br_4$	$=KdO+2HgBr_2$	Kakodyloxyd Quecksilberbromid.
$C_4H_{12}As_2Cl_{12}O_4$	$=KdO+3KdCl_2$	Basisches Kakodylchlorür.
$C_4H_{12}As_2Br_{12}O_4$	$=KdO+3KdBr_2$	Basisches Kakodylbromür.
$C_4H_{12}As_2J_{12}O_4$	$=KdO+3KdJ_2$	? Basisches Kakodyljodür.

Ueber das krokonsaure Kupferoxyd;

von *Leopold Gmelin* in Heidelberg.

In meiner Abhandlung über die Krokonsäure habe ich bereits ihrer Verbindung mit dem Kupferoxyd Erwähnung gethan *). Eine ausführlichere Beschreibung dieses Salzes findet sich in meinem Handbuche **)

Indem ich mich seitdem wiederholt mit demselben beschäftigt habe, so halte ich es für geeignet, eine Zusammenstellung meiner älteren und neueren Erfahrungen mitzutheilen.

Darstellung. Man mischt in der Wärme die wässrige Lösung des krokonsauren Kali's mit der des salzsauren (oder schwefelsauren) Kupferoxyds; das anfangs klare, bläulich-grüne Gemisch setzt bald die Krystalle des krokonsauren Kupferoxyds ab, welche den folgenden Tag nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, gelinde zwischen Fliefspapier gepreſst und an der Luft getrocknet werden.

Eigenschaften. Das Salz erstarrt in sehr kleinen Krystallen, welche Herr Professor Blum dahier genauer zu bestimmen die Güte hatte. Ihre Kernform ist eine gerade rhombische Säule, mit Winkeln von 72 und 108° ohngefähr, und sie sind nach der Richtung der Seitenflächen spaltbar. Diese rhombische Säule ist ferner entstumpfseitet, entstumpfeckt und, in der Richtung der Randkanten, zweifach entspitzeckt. Blum.

Die Krystallflächen zeigen einen lebhaften, halb. metallischen Glanz und werfen das Licht mit dunkelblauer Farbe zurück. Bei durchfallendem Licht dagegen erscheinen die

*) Poggendorff's Annalen Bd. IV. S. 48.

**) Handbuch der theor. Chemie Bd. I. S. 1246.

Tafeln bräunlich-pommeranzengelb. Eine Anhäufung kleiner Krystalle, die ein Gemisch von reflectirendem und durchfallendem Lichte ins Auge gelangen läfst, stellt sich als ein dunkel violettrothes Pulver dar. Das Pulver des Salzes ist citrongelb, um so lebhafter, je feiner, und es besitzt einen solchen Reichthum an Farben, dafs sie bei innigem Zerreiben mit sehr grofsen Mengen von Kupferoxyd noch deutlich zu erkennen ist.

Zersetzungen. Die Krystalle verlieren im Wasserbade nur sehr langsam einen Theil ihres Wassers. Erst nach ohngefähr 8 Tagen findet kein weiterer Verlust statt. 0,659 Grm. verloren auf diese Weise 0,089 Grm. und dann bei dreistündigem Erhitzen im Oelbade bei 162° C. nur noch 0,002 Grm. weiter, zusammen 0,091 Grm. = 13,81 pCt. Das rückständige Salz zeigte sich wenig verändert, nur etwas matter und bräunlicher.

Das Salz in einer Röhre erhitzt, entwickelt zuerst Wasser und zersetzt sich dann plötzlich, ein Krystall nach dem andern, unter stofsweiser heftiger Gasentwickelung, durch welche, wenn die Erhitzung nicht sehr langsam fortschreitet, ein Theil des zersetzten Salzes herausgeschleudert wird. Diese Zersetzung geht bei abgehaltener Luft ohne Entzündung vor sich, nur die von dem Gase herausgetriebenen Theile verbrennen in der Luft unter Funkensprühen. Die Produkte dieser Zersetzung sind ein Gasgemenge, eine brenzliche Flüssigkeit und ein kohliger Rückstand.

Das *Gasgemenge* besteht aus Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas, jedoch in veränderlichem Verhältnisse, wie folgende Versuche zeigen: 1) Es wurde in das zugeschmolzene Ende einer engen Glasröhre etwas krokonsaures Kupferoxyd gebracht. Dicht darüber eine an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre, welche den Raum gröfstentheils ausfüllte, darauf eine zweite Portion des Salzes und darauf eine zweite

Röhre, welche bis an den Stöpsel reichte, in welchem eine unter Quecksilber leitende Gasentwickelungsröhre befestigt war. Zuerst wurde die untere Portion des Salzes durch Erhitzung zersetzt, um die wenige Luft, die der Apparat noch enthielt, zu entfernen, dann die in der Mitte befindliche Portion. Das aus dieser sich entwickelnde Gas wurde in drei Meſsröhren aufgefangen und mit Kali behandelt. In der ersten Meſsröhre verhielt sich das kohlensaure Gas zum Kohlenoxydgas = 1 : 1,61; in der zweiten = 1 : 1,20; in der dritten = 1 : 1,82. Diese Abweichungen haben wahrscheinlich darin ihren Grund, daſs das zuerst entwickelte kohlensaure Gas bei der Berührung mit dem glühenden kohligen Rückstand mehr oder weniger in Kohlenoxydgas umgewandelt wird. Als die erste Portion des Salzes zersetzt und bis zum Glühen erhitzt war, füllte sich der Raum vorzugsweise mit Kohlenoxydgas. Dieses gieng dann bei der anfangenden Zersetzung der zweiten Portion mit über, daher das Gas der ersten Meſsröhre sich reich an Kohlenoxyd zeigte. In der Mitte der Zersetzung entwickelte sich das Gasgemenge, wie es im Moment der Zersetzung des Salzes entsteht, in reinerer Gestalt, daher die zweite Meſsröhre weniger Kohlenoxyd enthielt. Die Menge desselben nahm in der dritten Meſsröhre wieder bedeutend zu, weil das Salz zuletzt bis zum Glühen erhitzt wurde. Auſserdem muſs auch die Bildung einer je nach der Temperatur verschiedenen Menge der brenzlichen Flüssigkeit auf das Verhältniſs der Kohlensäure zu Kohlenoxyd einflieſsen.

2) Es wurde in eine kurze enge Glasröhre krokonsaures Kupferoxyd gebracht, und ihr übriger Theil mit einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre fast vollständig ausgefüllt. Das in der Mitte der Zersetzung erhaltene Gas hielt auf 1 Maaſs Kohlensäure 1,25 Kohlenoxyd.

Die *brenzliche Flüssigkeit.* Beim Erhitzen des Salzes

beschlägt sich die Glasröhre im Anfange gelb; das sich entwickelnde Gasgemenge zeigt einen brenzlichen Geruch, dem des Holzessigs sehr ähnlich. Um dieses brenzliche Produkt in einiger Menge zu erhalten, brachte ich 0,603 Grm. Kupfersalz in eine Glasröhre, die in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen war, und sich dann in einer Spitze verengte. Diese Spitze trat in ein kurzes Glasröhrchen, welches als Vorlage diente, während von der entgegengesetzten Seite trockenes Wasserstoffgas über das Salz geleitet wurde. So gieng bei allmähligem Erhitzen des Salzes bis zum Glühen etwa ein Tropfen Flüssigkeit über, zuerst blafsgelb und schwach Lakmus röthend, später bräunlich-gelb und sehr sauer, von dem oben bemerkten Geruche. Sie wurde mit Ammoniak ganz schwach übersättigt, und mit salzsaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Silberoxyd geprüft. Ersteres Salz, so verdünnt, dafs es sehr blafsgelb erschien, bräunte sich damit. Das Silbersalz gab augenblicklich einen schwarzen Niederschlag, wohl von metallischem Silber. Die geringe Menge der erhaltenen Flüssigkeit machte eine genauere Erforschung der darin enthaltenen Säure unmöglich, deren Eigenschaften weniger mit denen der Essig- und Ameisensäure, als mit denen der Aldehydsäure übereinzukommen scheinen.

Der *kohlige Rückstand* ist ein mattes, braunschwarzes, etwas faseriges Pulver. Seine Menge betrug in dem Versuche, bei welchem Wasserstoffgas über das krokonsaure Kupferoxyd geleitet wurde, 36,8 pCt.; dagegen beim Glühen in einem Strome von kohlensaurem Gase 32,8, und beim Erhitzen in einem lufthaltigen Gefäfse blofs 30,06 pCt. In den letztern Fällen wird ohne Zweifel ein Theil des Kohlenstoffs durch den Sauerstoff der Kohlensäure oder der Luft zu Kohlenoxyd oxydirt. Nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verbrennt der kohlige Rückstand an der Luft schnell, unter Erglimmen und schwachem Funkensprühen, zuerst zu einem

rothen Pulver von metallischem Kupfer, dann zu Kupferoxyd. In rauchender Salpetersäure entzündet es sich unter starkem Funkensprühen.

Erhitzt man die Krystalle bei Luftzutritt, so erfolgt die Zersetzung nach und nach unter schwacher Verpuffung, Feuerentwickelung, Funkensprühen und Herausschleudern einzelner Theilchen; die Krystalle wachsen hierbei zu langen zarten Fäden aus, von mattrothem metallischen Kupfer, welches sich dann rasch oxydirt. Beim Erhitzen in einem Strome von Sauerstoffgas ist das Funkensprühen sehr lebhaft, und einzelne Theile werden in der Röhre weit fortgeschleudert.

Zusammensetzung. Um die Menge des Oxyds zu bestimmen, welche beim Verbrennen des Salzes zurückbleibt, schlug ich folgenden Weg ein: Es wurde in einem Platintiegel Kupferoxyd nebst einem Platinstäbchen geglüht, und, nach dem Erkalten unter einer Vitriolöl haltenden Glocke, gewogen. Eine abgewogene Menge fein gepulvertes krokonsaures Kupferoxyd wurde dann mittelst des Platinstäbchens mit dem Kupferoxyd im Tiegel innig gemengt, dieses Gemenge sehr langsam erhitzt, bis seine gelbliche Färbung von aufsen nach innen völlig der schwarzen gewichen war, und nun so lange unter fortgesetztem Erhitzen umgerührt, bis keine Gewichtszunahme mehr statt fand. So ging die Verbrennung ohne merkliches Herausschleudern vor sich, und durch das Abwägen des unter der Vitriolöl haltenden Glocke erkalteten Tiegels liefs sich die Menge des Kupferoxyds bestimmen. Derjenige Versuch, der die gröfste Menge lieferte, und den ich daher für den richtigsten halte, gab mir von 0,500 Grammen der Krystalle 0,155 Grm. Kupferoxyd, = 31 pCt.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs in diesem Salze, bediente ich mich der organischen

Elementaranalyse nach einer, der von Hefs empfohlenen, ähnlichen Methode.

I. 0,475 Grm. lieferten 0,401 Grm. (84,42 pCt.) Kohlensäure und 0,097 Grm. (20,42 pCt.) Wasser.

II. 0,500 Grm. lieferten 0,424 Grm. (84,8 pCt.) Kohlensäure und 0,099 Grm. (19,8 pCt.) Wasser. Also im Mittel: 84,61 pCt. Kohlensäure und 20,11 pCt. Wasser. Hieraus ergeben sich (1 At. Wasserstoff = 1, 1 At. Kohlenstoff = 6,1 und 1 At. Sauerstoff = 8 angenommen): 23,30 pCt. Kohlenstoff und 2,23 pCt. Wasserstoff.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Procente mit den Atomgewichten dividirt, um die Atomzahl zu erhalten. Hierbei wurde das Atomgewicht des Kupferoxyds = 39,7 angenommen.

	gefunden.		Quotient.		reducirt.		In runder Zahl.
Kupferoxyd	31,00	—	0,7808	—	1	—	1
Kohlenstoff	23,30	—	3,8205	—	4,91	—	5
Wasserstoff	2,23	—	2,2300	—	2,86	—	3
Sauerstoff	43,41	—	5,4262	—	6,95	—	7
	100,00.						

Hiernach ist das krystallisirte krokonsaure Kupferoxyd folgendermafsen zusammengesetzt:

		At.	Berechnung.	gefund.
Kupferoxyd		1	39,7	30,73 31,00
Hypoth. trockne Krokonsäure	Kohlenst.	5	30,5	23,61 23,30
	Sauerst.	4	32,0	24,77
Wasser		3	27,0	20,89 20,11
		1	129,2	100,00.

Nach der Darlegung der Zusammensetzung dieses Salzes ist es an der Zeit, auf einige oben beschriebene Zersetzungen desselben zurückzukommen. Das krystallisirte Salz verliert bei 100° langsam 13,8 pCt. und dann auch bei 162° fast nichts Merkliches weiter. Dieser Verlust entspricht

2 Atomen $\left(\frac{20,89}{3} \cdot 2 = 13,93\right)$, das dritte Atom scheint erst bei der Temperatur, bei welcher sich das Salz selbst zersetzt, entwickelt werden zu können. Es ist auffallend, dafs das krokonsaure Kali bei 100° alles Wasser mit Leichtigkeit verliert, während das Kupfersalz von seinen 3 At. Wasser bei 100° 2 At. nur sehr schwierig und das dritte selbst in stärkerer Hitze nicht entwickelt. Betrachtet man, was übrigens viel für sich hat, die Krokonsäure als eine Wasserstoffsäure ($C_3 O_3 + H$), so ist es räthselhaft, dafs sich der Sauerstoff des Kali's leichter mit ihrem Wasserstoff verbindet, als der viel loser gebundene Sauerstoff des Kupferoxyds. Vielleicht erklärt sich dieses aus der Annahme, dafs die Affinität des Kaliums zu $C_3 O_3$ viel gröfser ist, als die des Kupfers.

Ueber den Vorgang bei der Zersetzung des Salzes durch höhere Temperatur eine stöchiometrische Berechnung aufzustellen, scheint mir vor der Hand unmöglich, weil sich die Menge des kohligen Rückstandes und das Verhältnifs zwischen kohlensaurem und Kohlenoxyd-Gas so veränderlich zeigt, und weil die Menge und Zusammensetzung der zugleich gebildeten brenzlichen Flüssigkeit nicht ermittelt werden konnte.

Die eigenthümliche Farbe des krokonsauren Kupferoxyds könnte die Vermuthung veranlassen, dafs es ein Kupferoxydulsalz sey, da auch das schwefligsaure Kupferoxydul eine rothe Farbe besitzt. Allein nicht blofs das Ergebnifs der Analyse spricht gegen diese Ansicht, sondern auch das Verhalten des Salzes gegen Reagentien.

Reactionen. Das Salz löst sich in kaltem Wasser sehr langsam und sparsam; in heifsem etwas reichlicher mit citrongelber Farbe; wiewohl beim Erkalten der gröfsere Theil anschiefst, so bleibt die Flüssigkeit noch blafsgelb.

Die erkaltete Lösung giebt auch bei abgehaltener Luft

mit Kali einen blauen Niederschlag, und die darüber stehende gelbe Flüssigkeit läfst beim Verdunsten gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali. Ein Ueberschufs von Kali löst den blauen Niederschlag wieder auf. Das feste Salz, auch gepulvert, zersetzt sich durch wässeriges Kali nur unvollkommen, ohne Zweifel wegen seiner schwierigen Löslichkeit.

Auch mit Ammoniak giebt die Lösung des Salzes, die Luft möge hinzutreten oder abgehalten seyn, einen blauen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Eben so sind die Krystalle, auch bei völlig abgehaltener Luft, in Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

Die mit einigen Tropfen Guajaktinktur versetzte Lösung giebt bei Zusatz von Blausäure sogleich die, die Kupferoxydsalze charakterisirende blaue Färbung; ein Kupferoxydulsalz könnte das Guajakharz unter diesen Umständen nicht oxydiren. Blausäure bringt in der Lösung des Kupfersalzes keine Aenderung hervor; fügt man dann Kali hinzu, und hierauf Salzsäure, so zeigt sich die weifse Trübung von Halbcyankupfer, wie bei andern Kupferoxydsalzen auch. Schwefelcyankalium löst sich in der wässerigen Lösung ohne alle Fällung auf; erst bei Zusatz von Eisenvitriol entsteht der weifse Niederschlag von Halbschwefelcyan-Kupfer. Auch blausaures Eisenoxydulkali und Hydrothionsäure verhalten sich gegen dieses Salz wie gegen jedes andere Kupferoxydsalz; und Eisen fällt aus seiner Lösung Kupfer, jedoch wenig, wofern nicht Salzsäure zugefügt wird.

Alle diese Verhältnisse beweisen, dafs das untersuchte Salz ein Kupferoxydsalz, und dafs seine abweichende Farbe von der höchst tingirenden Kraft der Krokonsäure abzuleiten ist.

Ueber den Chloroxaläther und die daraus hervorgehenden Verbindungen;

von *J. Malaguti.*

Seitdem es gelungen ist, dem Aether allen Wasserstoff zu entziehen und durch eine aequivalente Quantität von Chlor zu ersetzen, schien es mir von Wichtigkeit, bei den zusammengesetzten Aethern, die man allgemein als Verbindungen von Aethyloxyd mit einer wasserfreien Säure betrachtet, zu einem ähnlichen Resultat zu gelangen.

Von allen zusammengesetzten Aetherarten schien mir der Oxaläther für meine Zwecke der geeignetste zu seyn; erstlich, weil er keinen anderen Wasserstoff enthält, als den man seinem basischen Elemente zuschreibt, hoffte ich die auftretenden Erscheinungen leichter interpretiren zu können; ferner ist er unter allen zusammengesetzten Aethern der einzige, von dem man abgeleitete Verbindungen kennt, welches Verhalten mir eine Reihe von Produkten liefern konnte, deren allgemeines Studium nothwendig ein ausgedehntes System von wechselseitiger Controle herbeiführen mufste.

Da der Oxaläther zu denjenigen gehört, welche nach meinen eigenen Untersuchungen*) der Einwirkung des Chlors widerstehen, so nahm ich noch, neben dieser, die gleichzeitige Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes und der Wärme zu Hülfe.

Darstellung des Chloroxaläthers. Man leitet das trockene Chlorgas durch den in einer mit Vorlage versehenen tubulirten Retorte befindlichen Oxaläther, indem man die Retorte zugleich in kochendes Wasser und in direktes Sonnenlicht setzt. Nach 1 — 2 Stunden tritt Entwickelung von

*) Annalen Bd. XXXII. S. 33.

Salzsäure ein, welche während des ganzen Versuchs fortdauert. Nach 25—30 Stunden wird die Masse (bei ohngefähr 250 Gr. Flüssigkeit) syrupartig, und nach 90 Stunden ohngefähr fangen Krystalle an sich zu bilden, die sich so rasch vermehren, dafs der Strom des Chlorgases davon unterbrochen wird. Man mufs dann den noch flüssigen Antheil abgiefsen, und ihn, so lange sich noch Flüssiges abscheiden läfst, von Neuem mit Chlor behandeln.

Die krystallinische Masse wird zwischen Papier gepreſst, bis sie es nicht mehr, einem Fette gleich, befleckt. Man bringt sie dann auf ein Filter von schwedischem Papier und wäscht sie solange mit essigsaurem Methyloxyd, bis die durchlaufende Flüssigkeit wenig oder nicht mehr sauer ist. Den Rückstand bringt man rasch unter die Presse und wiederholt das Waschen und Pressen so oft, als es nothwendig ist, damit die Masse nicht mehr sauer schmeckt.

Durch das wiederholte Pressen der krystallinischen Substanz zwischen erneuertem Fliefspapier, mengt sich der Masse eine grofse Menge organischer Fasern bei, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man etwas davon in einer Glasröhre schmilzt. Bringt man eine etwas gröfsere Quantität zum Schmelzen, so tritt Zersetzung ein, wodurch die rasch krystallisirende Masse von Neuem sauer, rauchend und übelriechend wird, so dafs man genöthigt ist, das langwierige Pressen und Waschen mit essigsaurem Methylen zu wiederholen. Um diefs zu vermeiden, bediene ich mich folgenden Handgriffs:

Man vertheilt 3—4 Decigramm der Materie auf den Boden einer 5—6 Centimeter im Durchmesser haltenden Platinschale kreisförmig und in dem weitesten Abstande von einander, stellt dann die Schale auf eine metallische Unterlage und erhitzt mit einer Spirituslampe. Die dadurch rasch schmelzende Masse fliefst auf den Boden der Schale, wäh-

rend die fremden Materien an den Wänden hängen bleiben. Die Masse zersetzt sich zwar theilweise, da aber die Schichte sehr dünn ist, so können die Zersetzungsprodukte leicht als ein dicker, erstickender Dampf entweichen; man hat dann eine kleine, krystallisirte, neutrale, farb-, geruch- und geschmacklose Scheibe. Diefs ist der Chloroxaläther, den man noch weiter reinigen kann, wenn man ihn 48 Stunden mit Wasser in Berührung läfst. Er wird dann auf einem Filter gewaschen und rasch im leeren Raume getrocknet.

Der Chloroxaläther ist farblos, in viereckigen Blättchen krystallisirt, geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, ganz durchsichtig wenn er frisch bereitet ist, aber weifs und undurchsichtig, wenn er längere Zeit dargestellt ist. Er schmilzt bei 144°, ist unlöslich in Wasser, wird, sehr lange der feuchten Luft ausgesetzt, sauer und rauchend und endlich flüssig. Von Alkohol, Holzgeist, Kartoffelfuselöl, Terpentinöl wird er augenblicklich, von Aether, Essigäther und mehreren andern aber weniger rasch zersetzt. Essigsaures Methyloxyd zersetzt ihn am langsamsten. Flüssiges und gasförmiges Ammoniak, so wie Alkalien überhaupt üben eine zersetzende, aber nach der Natur der daraus entstehenden Produkte verschiedene Einwirkung aus.

Die Analyse des Chloroxaläthers gab die nachstehenden Resultate:

I. 0,3905 gaben 0,207 Kohlensäure und 0,006 Wasser.
0,5835 „ mit Kalk zersetzt, 1,674 Chlorsilber.

II. 0,505 „ 0,2735 Kohlensäure und 0,003 Wasser.
0,421 „ 1,212 Chlorsilber.

III. 0,602 „ 0,323 Kohlensäure und 0,004 Wasser.
0,555 „ 1,597 Chlorsilber.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
6 At.	Kohlenstoff	458,02	14,92	14,65	14,07	14,83
10 „	Chlor . .	2213,25	72,06	70,70	71,02	70,98
4 „	Sauerstoff	400,00	13,02	„	„	„

Wenn man annimmt, dafs der Oxaläther aus 1 Atom wasserfreier Oxalsäure und 1 At. Aether besteht, so mufs man hieraus schliefsen, dafs man in dem Aether, sowohl im freien wie im verbundenen Zustande, allen Wasserstoff gegen eine aequivalente Menge von Chlor austauschen kann.

Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Oxaläther.

So wie trockenes Ammoniak mit gepulvertem Oxaläther in Berührung kommt, so entsteht, unter Temperaturerhöhung, ein weifser Dampf, es setzen sich Flocken an den inneren Wänden des Gefäfses ab und ein übelriechender Dampf entweicht durch die Entbindungsröhre. Nach beendigter Reaction findet man den Retortenhals grofsentheils mit spiegelnden Blättchen angefüllt, während an den Wänden des Bauches eine gelbliche krystallinische Kruste sich anhängt. Man löst das Ganze in kochendem Wasser auf, welches nach dem Erkalten prismatische Nadeln absetzt, die man durch wiederholte Krystallisation reinigt. Die Flüssigkeit enthält viel Salmiak, ferner eine gelbe Materie, die sich nach mehreren Stunden in Gestalt von gelben, sehr harten Kugeln mit glatter Oberfläche und glasartigem Bruche absetzt. Diese Kugeln entwickeln beim Zerreiben mit Kalkhydrat kein Ammoniak, wohl aber wenn man sie mit Kali kocht. Ihre Menge beträgt indessen so wenig, dafs ich sie nur als ein zufälliges oder sekundäres Produkt betrachte.

Die Hauptprodukte dieser Zersetzung sind Salmiak und die prismatischen Nadeln, die, nach ihrer Reinigung, sehr weifs sind, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in

kochendem, in Alkohol und Aether. Die Auflösung wird weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Kalksalze gefällt. Verdampft man die alkoholische Auflösung langsam in einer grofsen mit Papier bedeckten Schale, so kann man, wenn nicht mehr viel Flüssigkeit vorhanden ist, einen aus Nadeln und Schuppen bestehenden krystallinischen Schnee, sowohl am Papier, wie an den oberen Wänden des Gefäfses aufsammeln; die Verbindung ist in diesem Zustande sehr rein; sie schmeckt zuerst sehr süfs, später bitter, schmilzt bei 134° C., sublimirt aber vorher schon zum grofsen Theil; der Siedpunkt liegt über 200° C. Bei längerem Kochen mit Kali entwickelt sich viel Ammoniak, die Verbindung verschwindet endlich und die Flüssigkeit enthält dann kleesaures Kali, Chlorkalium und ein anderes Salz, welches mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag giebt, nichts destoweniger aber Chlor enthält. Läfst man die Verbindung einige Tage mit flüssigem Ammoniak in Berührung, so löst sie sich vollkommen auf, und nach dem Verdampfen im leeren Raume erhält man eine schöne Krystallisation eines Ammoniaksalzes, auf welches ich weiter unten wieder zurückkommen werde.

Die durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den Chloroxaläther erhaltene Verbindung gab bei der Analyse:

I. 0,477 gaben 0,296 Kohlensäure.
0,2225 „ 0,547 Chlorsilber.
0,621 „ 25 C. C. Stickgas bei 14° u. 0,760 mm. B.

II. 0,515 „ 0,313 Kohlensäure und 0,023 Wasser.
0,336 „ 0,830 Chlorsilber.

III. 0,691 „ 0,415 Kohlensäure und 0,048 Wasser.

Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.		
4 At.	Kohlenstoff .	305,75	16,86	17,15	16,80	16,60
2 „	Wasserstoff .	12,48	0,68	„	0,71	0,77
5 „	Chlor . . .	1106,62	61,02	60,64	60,94	„
1 „	Stickstoff . .	88,52	4,88	4,84	„	„
3 „	Sauerstoff . .	300,08	16,56	„	„	„
		1813,37	100,00			

Die Formel des Oxamethans, welche sich unmittelbar aus der Analyse ergiebt ist $C_4 H_7 N O_3$.

Die eben analysirte Verbindung weicht also von dem Oxamethan nur dadurch ab, dafs darin 5 Atome Wasserstoff durch 5 Atome Chlor ersetzt sind. Die Analogie zwischen beiden Verbindungen wird noch auffallender, wenn man erwägt, dafs die eine durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den Chloroxaläther, die andere durch Einwirkung desselben Gases auf den Oxaläther entstanden ist. Ich nenne daher diesen neuen Körper *Chloroxamethan*, $C_8 H_4 Cl_{10} N_2 O_6 = C_6 Cl_{10} O_4, C_2 O_2 H_4 N_2$.

Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf das Chloroxamethan. Wenn man das Oxamethan einige Zeit mit flüssigem Ammoniak in Berührung läfst, so erhält man, nach Dumas, Oxamid. Nicht so verhält es sich mit dem Chloroxamethan. Dieses verschwindet, mit flüssigem Ammoniak in Berührung, nach und nach, und es läfst sich dann, nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, durch ein Kalksalz oder Silbersalz in der Flüssigkeit weder Kleesäure noch Salzsäure nachweisen, was beweist, dafs die Transformation des Chloroxamethans sehr einfach ist. Verdampft man die Flüssigkeit im leeren Raum zur Trockene, so erhält man eine sehr weifse Salzmasse von prismatischer Krystallisation. Diese besteht aus einem Ammoniaksalz, ist äufserst leicht zerfliefslich, wird an feuchter Luft gelblich, schmeckt sehr

bitter, reizend, reagirt schwach sauer, löst sich in Wasser und Alkohol, ohne Zersetzung schmelzbar, zersetzt sich aber beim Kochen, ohne dafs indessen Ammoniak frei würde, indem ein dichter, nach Essigsäure riechender Rauch entsteht.

I. 0,555 gaben 0,315 Kohlensäure und 0,0705 Wasser.
0,4445 gaben 1,035 Chlorsilber.
0,773 gaben 30 C. C. Stickgas bei 21° und 0,745 mm.

II. 0,338 gaben 0,305 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

Diefs entspricht folgender Formel:

		berechnet.		gefunden.		
				I.		II.
4 At.	Kohlenstoff	305,75 —	15,87 —	15,69 —		15,67
4 „	Wasserstoff	24,96 —	1,29 —	1,41 —		1,38
5 „	Chlor . .	1106,62 —	57,46 —	57,44 —		„
1 „	Stickstoff .	88,52 —	4,59 —	4,42 —		„
4 „	Sauerstoff .	400,00 —	20,79 —	„ —		„
		1925,85 —	100,00			

Die Formel $C_4\ H_4\ Cl_5\ N\ O_4$ unterscheidet sich aber von der des Chloroxamethans nur durch die Elemente von 1 Atom Wasser.

Es ist demnach klar, dafs das Chloroxamethan bei längerer Einwirkung von flüssigem Ammoniak die Elemente von 1 Atom Wasser aufnimmt und ein Ammoniaksalz bildet, dessen Säure (nach der gewöhnlichen Constitution der Ammoniaksalze) die Formel $C_4\ Cl_5\ O_{3\frac{1}{2}} = C_8\ Cl_{10}\ O_7$ haben mufs.

Vergleicht man diese Formel mit der der Aetheroxalsäure $C_8\ H_{10}\ O_7$, so bemerkt man sogleich, dafs sich unsere Säure zum Chloroxamethan und Chloroxaläther gerade so verhält, wie die Aetheroxalsäure zum Oxamethan und Oxaläther, dafs folglich das analysirte Salz ätherchloroxalsaures Ammoniak $= C_8\ H_8\ Cl_{10}\ N_2\ O_8 = C_8\ Cl_{10}\ O_7,\ N_2\ H_8\ O$, ist.

Darstellung der Aetherchloroxalsäure. Man gießt in eine Auflösung von ätherchloroxalsaurem Ammoniak eine bekannte Quantität von kohlensaurem Natron, concentrirt die Flüssigkeit auf dem Sandbade bis auf ¾ ihres Volums, und beendigt dann die Austrocknung im leeren Raume. Der Rückstand wird in etwas Wasser gelöst, das so viel Schwefelsäure enthält, als zur Neutralisation des Natrons nöthig ist. Man trocknet die Masse von Neuem aus, zuerst im Sandbade, dann im leeren Raume, behandelt den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, welcher die freie Aetherchloroxalsäure auflöst und alles schwefelsaure Natron zurückläßt. Nachdem man sich überzeugt hat, ob in der alkoholischen Flüssigkeit keine Schwefelsäure vorhanden ist, in welchem Fall man sie durch etwas Barytwasser ausfällen müßte, concentrirt man die Säure zuerst in der Wärme, zuletzt im Vacuo.

Sie bildet dann kleine, farblose Nadeln, ist in Alkohol, Aether und Wasser in allen Verhältnissen löslich, schmilzt in niedriger Temperatur. Auf der Zunge bewirkt sie ein starkes Brennen und einen weißen Fleck. Läßt man etwas auf den Rücken der Hand fallen, so zerfließt sie zuerst und verursacht dann nach kurzer Zeit starken Schmerz und einen meistens mit einem entzündeten Hof umgebenen weißen Fleck. Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, verbindet sich mit Basen zu löslichen Salzen und ist äußerst zerfließlich.

I. 0,281 gaben 0,165 Kohlensäure (auf das Wasser wurde bei diesen Analysen kein Werth gelegt).

0,223 gaben 0,542 Chlorsilber

II. 0,365 „ 0,215 Kohlensäure

0,188 „ 0,460 Chlorsilber.

Dieß entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	16,23	—	16,28
Chlor	60,05	—	60,35
Wasserstoff, Sauerstoff . . .	23,72	—	23,37.

Berechnet man die Zusammensetzung der Aetheroxalsäure nach der Formel $C_8\ Cl_{10}\ O_7, H_2\ O$, so erhält man:

Kohlenstoff	16,81
Chlor	60,85
Wasserstoff, Sauerstoff	22,34.

Dagegen giebt die Formel $C_8\ Cl_{10}\ O_7, 2\ H_2\ O$:

Kohlenstoff	16,30
Chlor	59,02
Wasserstoff, Sauerstoff	24,68.

In letzterer Formel stimmt der Kohlenstoff zu genau mit dem berechneten, ebenso wäre der gefundene Chlorgehalt zu hoch ausgefallen. Es scheint mir defshalb mehr als wahrscheinlich, dafs die im leeren Raum getrocknete Aetherchloroxalsäure nur 1 Atom Wasser enthält.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den Chloroxaläther. Wenn man flüssiges Ammoniak auf gepulverten Chloroxaläther gieſst, so tritt eine so heftige Reaction ein, dafs alles fortgeschleudert wird; wirft man aber den Aether in kleinen Portionen in das flüssige Ammoniak, so hört man jedesmal ein Zischen, wie wenn ein glühender Körper in Wasser getaucht wird; es schlägt sich eine weifse amorphe Materie nieder, indem sich ein schwacher weifser Dampf entwickelt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak, Spuren von Kleesäure und ein anderes chlorhaltiges Ammoniaksalz, das indessen von dem beigemengten Salmiak fast nicht zu tren-

nen ist. Es scheint dieselbe Säure zu enthalten, der bei der Einwirkung des Kali's auf das Chloroxamethan erwähnt worden ist.

Die weifse amorphe Materie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, völlig unlöslich in absolutem Alkohol und etwas löslich in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten in kleinen krystallinischen Körnern niederfällt, die unter der Loupe betrachtet, nur Aggregate von kleinen Nadeln sind. Sie ist geschmacklos, neutral, entwickelt mit Kalkhydrat kein Ammoniak, dagegen viel beim Kochen mit Kali; die alkoholische Flüssigkeit enthält hernach Kohlensäure. An diesem ganzen Verhalten erkennt man das Oxamid.

0,3325 gaben 0,329 Kohlensäure = 27,35 pCt. Kohlenstoff. Das Oxamid enthält 27,6 pCt.

Wenn man sich an das Verhalten des Oxaläthers gegen flüssiges Ammoniak erinnert, so mufs man zugeben, dafs der Chloroxaläther sich damit gerade so zersetzt. Der Oxaläther giebt zwar, aufser Oxamid, Alkohol, während der andere complexere Produkte liefert. Die unmittelbare Zersetzung ist indessen in beiden Fällen dieselbe.

Einwirkung des Alkohols auf den Chloroxaläther. Die Einwirkung des Alkohols auf den Chloroxaläther ist sehr complicirt, insofern als dabei sieben bis acht verschiedene Produkte auftreten, deren relative Quantität veränderlich ist, je nach der Stärke des Alkohols oder der Temperatur. Ich habe mich auf die Untersuchung der Hauptprodukte beschränkt.

Wenn man Chloroxaläther mit Alkohol zusammenbringt, so tritt ein sehr schwaches, von der Entwickelung von etwas Kohlenoxydgas herrührendes Aufbrausen ein. Bisweilen sind diesem Kohlenoxyd Spuren von Kohlensäure beigemengt, fast immer aber Chlorwasserstoffäther. Die Masse erhitzt sich, der Chloroxaläther verschwindet nach und nach und die

Flüssigkeit erhält ein gelbliches Ansehen. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sie sich und es setzt sich ein schwach gefärbtes Oel ab.

Die Flüssigkeit, in der sich dieses Oel gebildet hat, enthält Oxalsäure, Salzsäure und zwei chlorhaltige Säuren; deren Trennung von einander mir nicht gelungen ist; ich vermuthe aber, dafs die eine wasserhaltige Aetherchloroxalsäure ist.

Der ölartige Körper, dem fast immer etwas Oxaläther beigemengt ist, wurde ganz einfach durch Waschen mit Wasser gereinigt, so lange dieses noch Salzsäure oder Kleesäure aufnahm und dann mehrere Tage im Vacuo getrocknet. Er ist dann ölartig, schwach gelblich, von weinartigem Geruch und bleibendem süfsem Geschmack, dem aber ein etwas bitterer Nachgeschmack folgt; er ist vollkommen neutral, siedet bei 200°, wobei schon Färbung eintritt, von 1,3485 spec. Gew. bei + 16°;5; unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Aether und Alkohol. Wasser, was damit längere Zeit in Berührung ist, wird schwach sauer, ohne indessen Kleesäure oder Salzsäure zu enthalten. In alkalischen Auflösungen verschwindet die Verbindung, aber die Produkte dabei sind je nach der Temperatur verschieden. Bei heifsen Auflösungen findet man nachher in der Flüssigkeit Kleesäure und Salzsäure, bei kalten aber nicht. Von flüssigem oder gasförmigem Ammoniak wird sie in eine krystallinische, in kaltem Alkohol völlig lösliche Materie umgewandelt.

I.	0,412	gaben	0,255	Kohlensäure	und	0,003	Wasser.
II.	0,505	„	0,3085	„	„	0,004	„
III.	0,528	„	0,328	„	„	0,0035	„
	0,2215	„	0,562	Chlorsilber.			

Diefs entspricht:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . . .	17,11	—	16,89	—	17,17
Chlor	„	—	„	—	62,59,

und führt zu folgender Formel:

8 At. Kohlenstoff	611,49	—	17,34
10 „ Chlor	2213,25	—	62,79
7 „ Sauerstoff	700,00	—	19,87
	3524,74	—	100,00.

Diefs ist die Formel der wasserfreien Aetherchloroxalsäure. Um aber zu entscheiden, ob dieser ölartige Körper wirklich diese wasserfreie Säure ist, müssen wir die krystallinische Materie untersuchen, die bei seiner Behandlung mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak entsteht.

Diese krystallinische Verbindung ist nichts anderes, als sehr reines Chloroxamethan, welches an seinen so entschiedenen Eigenschaften leicht erkannt werden kann. Ich habe zum Ueberfluſs das Chlor darin bestimmt.

0,233 gaben 0,574 Chlorsilber = 60,77 pCt. Chlor. Das Chloroxamethan enthält 61,01 pCt.

Diese Bildung des Chloroxamethans aus dem ölartigen Körper, sowie das Verhalten des letzteren gegen eine kalte Auflösung von Kali oder Natron zeigen uns, dafs es wirklich *wasserfreie Aetherchloroxalsäure* ist. Leitet man in die kalte Auflösung einen Strom von Kohlensäure, verdampft im leeren Raum, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das kohlensaure Kali nicht auflöst, verdampft von Neuem die alkoholische Auflösung in der Leere und sättigt das im Rückstand erhaltene Alkali gerade mit Schwefelsäure, so erhält man endlich, durch Wiederholung aller der bei der Darstellung der Aetherchloroxalsäure angegebenen Operationen, diese Säure mit allen ihren Eigenschaften wieder.

Alles hier Angeführte bezieht sich auf eine Probe des ölartigen Körpers, welche ich nur einmal in diesem Zustande

der Reinheit erhalten konnte; dafs sich aber in der That wasserfreie Aetherchloroxalsäure durch Einwirkung von Alkohol auf den Chloroxaläther erzeugt, nur mit mehr oder weniger Oxaläther gemengt, geht aus folgenden drei Thatsachen hervor: 1) Gielst man Ammoniak auf das Oel, so erhält man viel Chloroxamethan und mehr oder weniger Oxamid, je nachdem das Oel mehr oder weniger lang mit Wasser in Berührung war; 2) Je länger das Oel im Wasser bleibt, desto reicher an Chlor und ärmer an Kohlenstoff wird es, und in dem Wasser findet man Kleesäure. Es tritt ein Zeitpunkt ein, wo man keine Kleesäure mehr findet, nichts destoweniger erhält man aber mit Ammoniak Oxamid, was zeigt, dafs die letzten Antheile von Oxaläther so innig beigemengt sind, dafs sie nicht durch Wasser sich entfernen lassen; 3) Zersetzt man endlich das Oel in der Kälte mit Alkalien, so erhält man oxalsaures Kali.

Einwirkung von Alkalien auf den Chloroxaläther. Ein Atom durch eine kochende Auflösung von Kali zersetzter Chloroxaläther liefert 1 At. Oxalsäure und 6 At. Chlor *); es mufs sich also ein neuer, nach der Formel $C_4 Cl_4 O_4$ zusammengesetzter Körper bilden, wenn man annimmt, dafs das entzogene Chlor durch eine äquivalente Quantität von Sauerstoff ersetzt wurde.

I. 0,708 Chloroxaläther gaben, mit Kali zersetzt, 0,198 schwefelsauren Kalk = 0,104 wasserfreie Kleesäure und 1,230 Chlorsilber = 0,302 Chlor, also:

*) Ich habe die Oxalsäure bestimmt, welche sich durch langsame Zersetzung des der feuchten Luft dargebotenen Chloroxaläthers bildet und fand ohngefähr dieselbe Quantität, wie die, welche durch Alkalien erzeugt wird. 0,361 Chloroxaläther hinterliefsen, nach 18tägiger Aussetzung an feuchte Luft, 0,055 unveränderten Aether und gaben 0,088 schwefelsauren Kalk = 0,045 wasserfreie Kleesäure = 14,56 pCt. Ich habe schon früher erwähnt, dafs sich gleichzeitig auch Salzsäure und eine chlorhaltige Säure bildet.

			At.
wasserfreie Kleesäure	14,68	—	1
Chlor	42,65	—	5,04.

II. 0,801 Chloroxaläther gaben 0,220 schwefelsauren Kalk = 0,115 wasserfreie Kleesäure und 1,391 Chlorsilber = 0,341 Chlor, also:

			At.	berechnet.
wasserfreie Kleesäure. . .	14,35	=	1	— 14,70
Chlor	42,57	=	6	— 43,20.

Es bleibt nun noch der Körper C_4 Cl_4 O_4 aufzufinden, der dieselbe Zusammensetzung wie die Aepfelsäure besäfse, worin der Wasserstoff durch Chlor ersetzt seyn würde.

In eine Auflösung von Aetznatron, welche zur Zersetzung einer gewissen Quantität Chloroxaläther gedient hatte, leitete ich Kohlensäure, verdampfte die Flüssigkeit bei 100° und digerirte den Rückstand mit absolutem Alkohol. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit wurde der Rückstand in neuem Alkohol gelöst, wieder verdampft und diefs so oft wiederholt, als noch ein kleesäure- oder salzsäurehaltiger Rückstand erhalten wurde.

Diefs war indessen nur mit der an den Rändern der Schale anhängenden Salzkruste möglich. Diese blättrig krystallisirte, neutrale, zerfliefsliche, bittere Substanz wurde weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch Chlorcalcium gefällt und hinterliefs nach dem Glühen einen Rückstand von Chlornatrium; bei der Analyse gab sie Resultate, welche sich der ihr theoretisch zugeschriebenen Zusammensetzung sehr näherten, wornach es ein Natronsalz wäre, dessen Säure die Formel C_4 Cl_4 O_4 hätte. Ich führe diese Analysen nicht hier an, weil ich sie nicht wiederholen konnte; es schien mir aufserdem, dafs das nähere Studium der Einwirkung der Alkalien auf den Chloroxaläther nur dann interessant wäre, wenn man sie mit der Einwirkung

derselben Agentien auf den *éther perchloruré* vergleichen konnte. Ich lasse defshalb jetzt eine Lücke in dieser Arbeit, die ich in einigen Monaten auszufüllen hoffe *). Man wird besser meine Meinung verstehen, wenn man erwägt, dafs das Resultat aller in dieser Abhandlung untersuchten Einwirkungen im Allgemeinen vielmehr Modificationen als Zersetzungen sind. Die Modificationen des Chloroxaläthers können und müssen nun mit den analogen des Oxaläthers ver-

*) Ich habe mich von der zweiten Hälfte des Monats Mai bis zum halben Juni mit der Darstellung des éther perchloruré von Regnault beschäftigt, und das von ihm angegebene Verfahren sorgfältig befolgt. Ich habe aber leider nur den Faraday'schen Chlorkohlenstoff erhalten. Man darf hieraus nicht schliefsen, dafs der éther perchloruré nur anderthalb Chlorkohlenstoff sey, denn die Eigenschaften des letzteren sind denen des von Regnault entdeckten Produktes so unähnlich, dafs man sie unmöglich verwechseln kann.

Die Abweichung in den Resultaten von Regnault und mir rührt, wie ich glaube, daher, dafs Regnault im Spätherbste und im Winter seine Versuche vornahm, wo das direkte Licht nicht so intensiv und so warm ist, als zu Ende des Frühlings, wo ich meine Versuche anstellte.

Ich will hier noch erwähnen, dafs es für die Einwirkung des Chlors auf den Aether drei deutlich unterschiedene Grenzen giebt.

1. Im zerstreuten Licht entzieht das Chlor nur 4 At. Wasserstoff.
2. Im direkten aber schwachen Licht entzieht es 10 Atome und
3. im intensiven direkten Licht erstreckt die deplacirende Wirkung des Chlors sich bis auf den Sauerstoff.

Ungeachtet diese Grenzen direkt durch die Erfahrung angedeutet sind, so könnte man doch fragen, ob die dritte wohl die Fortsetzung der zweiten oder eher ein einzig von der eigenthümlichen Natur des Lichtes im Sommer abhängendes Resultat sey. Wir kennen auffallende Beispiele von progressiver Substitution und wir wissen, dafs ein constanter Charakter derselben der Umstand ist, dafs man Gemenge von verschiedenen Produkten erhält. Bei der Umwandlung des Aethers in Anderthalb-Chlorkohlenstoff fehlt dieses Gemenge gänzlich und man findet nicht die *geringste Spur* von éther perchloruré, so dafs man glauben könnte, der Anderthalb-Chlorkohlenstoff werde in diesem Fall nicht durch die Wirkung des Chlors und des intensiven Lichts auf den éther perchloruré, sondern auf den in unbekannter Weise modificirten Aether erzeugt.

gleichbar seyn: aber die Zersetzungen beider Körper können nicht unter sich verglichen werden, so lange man noch nicht weifs, in wie weit der Aether sich dem éther perchloruré chemisch ähnlich verhält.

Schlufsfolgerungen.

Der Wasserstoff des Oxaläthers kann durch eine aequivalente Quantität von Chlor völlig ersetzt werden. Der daraus hervorgehende Chloroxaläther liefert mit flüssigem Ammoniak Oxamid, und mit gasförmigem Ammoniak Chloroxamethan, ein in allen Verhältnissen mit dem Oxamethan vergleichbarer Körper. Das Chloroxamethan verwandelt sich, durch die Einwirkung von flüssigem Ammoniak, in ätherchloroxalsaures Ammoniak, aus welchem Salze sich die Aetherchloroxalsäure darstellen läfst, welche Säure sich von der Aetheroxalsäure darin unterscheidet, dafs sie Chlor anstatt Wasserstoff enthält. Sie läfst sich in wasserfreiem Zustande erhalten, wenn man Chloroxaläther mit Alkohol behandelt, aus welchem durch die oxydirende Wirkung der Alkalien auch eine eigenthümliche chlorhaltige Säure entstehen kann.

Ein Hauptresultat dieser Versuche ist, nach meiner Ansicht, die Erhaltung der chemischen Eigenschaften des Oxaläthers, nachdem er 10 At. Wasserstoff gegen 10 At. Chlor ausgetauscht hat. Man kennt zwar noch andere Beispiele einer solchen Erhaltung der Eigenschaften, im Allgemeinen sind sie aber aus Reactionen entnommen, die durch Zersetzung des chemischen Moleküls der untersuchten Substanz hervorgebracht wurden, während es hier nur einfache Modification ist.

Bei Ansicht der nachstehenden Zusammenstellung wird man leicht bemerken, dafs eine dieser Reihen nur die Wiederholung der anderen ist.

Reihe des Oxaläthers.	*Reihe des Chloroxaläthers.*
$C_6 H_{10} O_4$	$C_6 Cl_{10} O_4$.
Oxeläther	Chloroxeläther.
$C_6 H_{10} O_4, C_2 O_3$ . . .	$C_6 Cl_{10} O_4, C_2 O_3$.
Aetheroxalsäure	Aetherchloroxalsäure.
$C_6 H_{10} O_4, C_2 O_3, H_2 O$	$C_6 Cl_{10} O_4, C_2 O_3, H_2 O$.
Aetheroxalsäure-Hydrat . .	Aetherchloroxals.-Hydrat.
$C_6 H_{10} O_4, C_2 O_3, B O$.	$C_6 Cl_{10} O_4, C_2 O_3, B O$.
Aetheroxals. Salze . . .	Aetherchloroxalsaure Salze.
$C_6 H_{10} O_4, C_2 O_2 N_2 H_4$.	$C_6 Cl_{10} O_4, C_2 O_2 N_2 H_4$.
Oxamethan	Chloroxamethan.
$C_2 O_2 N_2 H_4$	$C_2 O_2 N_2 H_4$.
Oxamid	Oxamid.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXIV. p. 290.)

Ueber die Natur der schwarzen Substanz, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei höherer Temperatur entsteht;

von *O. L. Erdmann.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Die Untersuchungen von Marchand, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol*), haben Veranlassung zur Veröffentlichung einer von mir angestellten Analyse der schwarzen Substanz gegeben, welche bei der Bereitung von ölbildendem Gase aus Alkohol und Schwefelsäure im Rück-

*) Journal f. prakt. Chemie. Bd. XV. S. 1.

Digitized by Google

stande bleibt. Diese Analyse hatte zunächst nur den Zweck, zu beweisen, dafs die fragliche Substanz keine Kohle sey. Die erhaltenen Zahlen stimmten nahe mit der Formel C_{50} H_{41} O_4, SO_3.

Vor einiger Zeit ist eine Untersuchung über denselben Gegenstand von L. Lose*) erschienen, deren Resultate nicht mit den von mir erhaltenen übereinstimmen. Ich habe deſshalb eine neue Reihe von Versuchen über die schwarze Substanz angestellt.

Die Darstellung der von Lose analysirten Substanz geschah auf die Weise, dafs er Dämpfe von wasserfreiem Alkohol in erhitzte reine Schwefelsäure leitete; die entstandene schwarze Substanz wurde mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nich. mehr sauer reagirte. — In dem folgenden sind die analytischen Resultate von Lose, woraus er die Formel C_{27} H_{21} O_6 + SO_3 berechnet, neben die früher von mir erhaltenen gestellt.

	Lose.		E.
Kohlenstoff	62,763	—	75,500
Wasserstoff	4,014	—	5,700
Sauerstoff	26,997	—	15,169
Schwefel	6,226	—	3,631.

Die zu meiner Analyse verwandte Substanz war bei Bereitung von ölbildendem Gas als Nebenprodukt erhalten und zu ihrer Bereitung unreine käufliche Schwefelsäure angewandt worden. Bei der Verbrennung hinterliefs sie 17,3 pCt. Asche, aus schwefelsauren Salzen bestehend, welche Menge von der zur Analyse verwandten Substanz abgezogen wurde, indem ich der Meinung war, dafs der unverbrennliche Rückstand als eine aus der angewandten Schwefelsäure

*) Poggendorff's Annal. Bd. XLVII. S. 619, und diese Annalen Bd. XXXII. S. 281.

herrührende Verunreinigung der Substanz anzusehen sey Nimmt man auf den gefundenen Aschengehalt keine Rücksicht und berechnet das Resultat so, als ob die Substanz frei von schwefelsauren Salzen gewesen sey, so liefert meine Analyse ein Resultat, welches ziemlich genau mit dem von Hrn. Losé gefundenen übereinstimmt. Da nun Hr. Lose die Substanz in sehr hohem Grade schwerverbrennlich gefunden hat, so glaubt er, dafs ich bei der Bestimmung des Aschengehalts meiner Substanz mich geirrt habe, und dafs das, was ich für Asche gehalten, in der That nichts als unverbrannte organische Substanz gewesen sey. Diese Voraussetzung ist indessen ganz ungegründet. Der unverbrennliche Rückstand, welchen die von mir analysirte Substanz hinterliefs, bestand, wie ich ausdrücklich angegeben habe, aus schwefelsauren Salzen. Er war grauweifs, in Salpetersäure leicht und ohne Bildung gelber Dämpfe löslich und die Lösung gab eine Menge von Schwefelsäure, welche beinahe ebenso grofs war, als die in dem verbrennlichen Theil der Substanz enthaltene. Ich kann jetzt hinzufügen, dafs der Rückstand auch in Wasser löslich war. Lose hat nicht bestimmt angegeben, ob seine Analysen mit einer und derselben Substanz oder mit Produkten von verschiedener Bereitung angestellt worden sind. Aus seinen Angaben scheint fast das erstere hervorzugehen; die sehr bedeutenden Differenzen in den Resultaten machen es indessen wahrscheinlicher, dafs er mit verschiedenen Substanzen gearbeitet habe. Die von Hrn. Lose erhaltenen Wasserstoffgehalte schwanken zwischen 3,79 — 4,2 pCt., die Kohlenstoffgehalte zwischen 62,00 und 64,36 pCt. Abweichungen dieser Art, mögen sie nun in Verschiedenheit der untersuchten Produkte oder in Fehlern der Analysen begründet seyn, gestatten wohl kaum ein Mittel zu ziehen, und aus diesem eine zuverlässige Formel zu berechnen.

Ich habe die schwarze Substanz nach verschiedenen Methoden bereitet und die erhaltenen Produkte einzeln, zum Theil wiederholt, analysirt. Dabei ergaben sich in der Zusammensetzung der scheinbar vollkommen gleichen Substanzen sehr beträchtliche Abweichungen.

I. 6 Theile rauchende Schwefelsäure, die beim Abdampfen einen sehr kleinen Rückstand hinterliefs, wurden mit 1 Theil Alkohol von 0,83 spec. Gew. so lange in einer Retorte erhitzt, bis das entweichende Gas nicht mehr entzündlich war. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser, sodann mit Ammoniak übergossen, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und zuletzt mit siedendem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte. In Stücken getrocknet, erscheint die Substanz von aufsen matt, im Bruche glänzend, steinkohlenartig. Sie ist getrocknet schwer zu pulvern. Trocknet man sie nur so weit, als nöthig ist, um sie zerreiben zu können, so läfst sie sich sehr leicht zu einem weichen Pulver zerreiben. Beim Verbrennen hinterliefs die Substanz einen sehr kleinen unverbrennlichen Rückstand, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure löste und mit Chlorbarium einen geringen weifsen Niederschlag gab.

Die lufttrockene Substanz giebt beim Erhitzen sehr viel Wasser ab. Die Austrocknung erfolgte im luftleeren Raume bei 130 — 150°. Ich habe früher den Zersetzungspunkt zu niedrig angegeben; die Substanz zersetzt sich selbst bei 170° noch nicht.

Bei der im Hess'schen Apparate ausgeführten Analyse wurde die Substanz in ein gewogenes Glasschiffchen gelegt und dieses in die Röhre zwischen zwei Pfropfen von feinem Platindraht gebracht, um die Berührung des Schiffchens mit Kupferoxyd zu verhindern und den unverbrennlichen Rückstand im Schiffchen dem Gewichte nach bestimmen zu können.

Digitized by Google

Zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wurde in allen Versuchen ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingefügt.

Nach zwei Analysen besteht die Substanz aus:

	I.		II.		Mittel.
Kohlenstoff . .	66,07	—	66,20	—	66,11
Wasserstoff . .	3,76	—	3,81	—	3,78
Schwefel . .	„	—	„	—	8,92
Sauerstoff . .	„	—	„	—	21,19.

II. In einem zweiten Versuch wurde die schwarze Substanz nach der Methode, deren sich Hr. Lose bediente, durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte rauchende Schwefelsäure bereitet und, wie im vorigen Versuche, durch Auskochen mit Wasser und Ammoniak gereinigt. Die Substanz verhielt sich genau wie die vorige und hinterliefs beim Verbrennen an der Luft eine kleine Menge schwefelsaurer Salze, welche aus der nicht vollkommen reinen Säure herrührten. Zwei Analysen gaben:

	I.		II.		Mittel.
Kohlenstoff . .	64,24	—	64,37	—	64,30
Wasserstoff . .	3,37	—	3,29	—	3,33
Schwefel . .	„	—	„	—	7,49
Sauerstoff . .	„	—	„	—	24,88.

III. Ich bereitete ferner die schwarze Substanz durch Kochen von reiner destillirter Schwefelsäure mit Alkohol. Als die Masse durch reichliche Bildung der schwarzen Substanz breiartig zu werden angefangen hatte, wurde der Versuch unterbrochen und ein Theil der Masse durch Auswaschen und Auskochen mit Ammoniak und Wasser gereinigt. Ich bezeichne diese Portion mit A.

Die zweite Hälfte der schwarzen Masse wurde so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur 180° betrug, erhitzt, bis das sich entwickelnde Gas nicht mehr entzündlich war, und blofs aus schwefliger Säure und Kohlensäure zu beste-

Digitized by Google

hen schien. Die nach dem Auswaschen und Auskochen der zuletzt verbleibenden Masse erhaltene Portion des schwarzen Körpers bezeichne ich mit B. Nach dem Trocknen bei 150° gab die Analyse:

	A.			B.		
	I.	II.	Mittel.	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	66,57	66,08	66,32	65,51	65,66	65,58
Wasserstoff	4,95	4,95	4,95	4,54	4,56	4,55
Schwefel	„	„	„	„	„	8,38
Sauerstoff	„	„	„	„	„	21,40.

Als ich die Substanzen, welche zu den vorstehenden Versuchen gedient hatten, mit Kalilauge übergofs, entwickelten sie alle so reichliche Mengen von Ammoniak, dafs dasselbe offenbar nicht als blofs mechanisch anhängend betrachtet werden konnte. Die Behandlung mit Kali wurde bei Siedhitze fortgesetzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war, und die Masse sodann mit siedendem Wasser vollkommen ausgesüfst. Beim Verbrennen hinterliefsen sie nun reichliche Mengen von schwefelsaurem Kali. Die schwarze Substanz hat also das Vermögen, sich mit Basen zu verbinden, sie ist eine Säure, und da ich, was Hr. Losc übersehen hat, die von mir früher analysirte Substanz, in der Meinung, sie dadurch vollkommener von anhängender Schwefelsäure zu befreien, mit Kalilauge behandelt hatte, so mufste sie das Kalisalz der schwarzen Säure und der von mir gefundene unverbrennliche Rückstand schwefelsaures Kali gewesen seyn. Um die Zusammensetzung der Säure zu finden, hätte natürlich nicht der ganze Rückstand, sondern blofs der Kaligehalt desselben abgerechnet werden müssen.

Obwohl nun die mitgetheilten Analysen mit ammoniakhaltigen Produkten angestellt sind, und also nicht die richtige Zusammensetzung der schwarzen Substanz angeben können, so hätten sie doch, da sie alle auf gleiche Weise mit über-

Digitized by Google

schüssigem Ammoniak behandelt worden waren, eine Uebereinstimmung zeigen müssen, wenn die auf verschiedene Art dargestellten schwarzen Substanzen eine constante Zusammensetzung besäfsen. Diefs ist aber in der That nicht der Fall. Sie scheinen vielmehr ein Gemenge einer Säure von constanter Zusammensetzung mit verschiedenen durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entstehenden Produkte zu seyn, die vielleicht nur mechanisch der Säure anhängen oder wenigstens durch Waschen mit Wasser und Alkohol nicht entfernt werden können.

Die Produkte, welche durch Sieden von Schwefelsäure mit Alkohol erhalten werden, scheinen je nach der Dauer der Einwirkung und der dabei angewandten Temperatur verschieden zu seyn. Bei drei Bereitungen erhielt ich aber endlich den schwarzen Körper von constanter Zusammensetzung. Das Verfahren dabei bestand darin, dafs 8 — 10 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil absolutem Alkohol so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur nur etwa 180° betrug, erhitzt wurden, bis die Masse alle Flüssigkeit verloren hatte und in Gestalt schwammiger Klumpen erschien, die mit Hülfe von Wasser aus der Retorte gespült werden mufsten. Die Reinigung geschah durch Waschen mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlorbarium wirkte. Das Auswaschen ist nicht ohne Schwierigkeit, da die gelatinöse Beschaffenheit der feuchten, aus dichten schlüpfrigen Stückchen bestehenden Masse das Eindringen des Waschwassers sehr erschwert. Am besten zerreibt man die Masse mit Wasser zum feuchten Brei und wäscht dann so lange aus, bis auch nach längeren Unterbrechungen das Waschwasser nicht mehr sauer wird. Die Analyse der schwarzen Substanz von diesen drei Bereitungen, für welche ich den Namen *Thiomelansäure* vorschlage, führte zu folgender Zusammensetzung derselben, welche den gefundenen Zahlen

Digitized by Google

am nächsten kommt, indem dabei die Zusammensetzung des Kalisalzes zu Grunde gelegt wurde:

		berechnet.	gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C_{80}	6114,8	67,88	67,63	67,99	67,37	67,65	67,66
H_{48}	299,5	3,32	3,34	3,28	3,33	3,41	3,34
S_3	603,5	6,69	7,06	6,26	„	6,74	6,65
O_{20}	2000,0	22,11	„	„	„	„	22,35
	9017,8	100,00					100,00.

Das Kalisalz wurde erhalten, indem ein Theil der Masse noch feucht mit Kalilauge gekocht und die der Säure im Aeufsern ganz gleichende Verbindung so lange ausgewaschen wurde, bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte. Beim Auswaschen geht das Wasser fortwährend bräunlich durch, indem ein sehr kleiner Theil der Substanz, wie ich schon früher bemerkt habe, ohne eigentlich aufgelöst zu seyn, vom Waschwasser fortgeführt wird, der sich sogleich ausscheidet, wenn man das Waschwasser mit Kochsalz sättigt.

Nach der Analyse enthält das Kalisalz:

		berechnet.	gefunden.			
			I.	II.	III.	Mittel.
C_{80}	6114,8	59,96	59,98	59,98	59,38	59,78
H_{48}	299,5	2,93	2,95	2,96	2,82	2,91
S_3	603,5	5,91	„	„	5,70	5,70
O_{20}	2000,0	19,63	„	„	„	20,26
2 KO	1179,8	11,57	11,39	11,13	11,80	11,35
	10197,6	100,00				100,00.

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist so grofs, dafs die aufgestellte Formel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält. Indessen lege ich derselben doch keinen besonderen Werth bei, da es aufser der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Substanz von drei Bereitungen an jeder Garantie

Digitized by Google

für die Reinheit der untersuchten Säure fehlt. Als ich bei einem Versuche, die Säure darzustellen, eine höhere Temperatur anwandte, als bei der Bereitung der drei übereinstimmenden Produkte, und die Masse so lange erhitzte, bis sie trocken zu werden begann, erhielt ich ein Produkt, das 68,74 pCt. Kohlenstoff und 2,26 pCt. Wasserstoff enthielt.

Der Vergleichung wegen habe ich endlich auch die schwarze Substanz untersucht, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist bildet. Ihre Zusammensetzung ist nach der Analyse:

Kohlenstoff	67,14
Wasserstoff	1,73
Schwefel	1,40
Sauerstoff	29,73

was von der der beschriebenen Thiomelansäure sehr abweicht.

Ueber das Vorkommen des Humins und der Huminsäure im Pflanzenreiche;

von *H. Lucas*, Apotheker in Arnstadt.

Da nach Malaguti's Versuchen Säuren das Amylum nicht nur in Gummi und Zucker, sondern bei fortwährender Einwirkung selbst in Huminsäure und Humin verwandelt, so kam ich auf die Vermuthung, dafs wohl auch der Vegetationsprozefs, der eine gleiche Umwandelung des Amylums in Gummi und Zucker hervorbringt, diesen Stoff bis zur Huminsäure überführen könne, und dafs vielleicht der Brand im Getreide, der schon in der Farbe des Humus auftritt, ein solches durch die Vegetation hervorgebrachtes Hu-

Digitized by Google

min oder Huminsäure sey. Die Jahreszeit erleichterte es mir, über diese Vermuthung bald zur Gewifsheit kommen zu können, da in hiesiger Flur die Gerstenfelder eine grofse Menge durch Flugbrand *(Uredo segetum)* zerstörte Aehren zeigten. Ich sammelte daher eine hinlängliche Menge dieser Aehren, und suchte durch vorsichtiges Trocknen, Ausstäuben und Absieben den Flugbrand in möglichst reiner Form zu gewinnen. Nachdem durch Aether ein kratzend schmeckendes Oel, durch Wasser eine ebenso, doch zugleich süfslich schmeckende schleimig-zuckrige Substanz, und durch verdünnte Salzsäure einige nicht näher untersuchte Salze ausgezogen worden waren, wurde der Flugbrand mit Aetzammonium übergossen, welches sich bald dunkelbraun färbte, und nach dem Abfiltriren, mit Salzsäure versetzt, Flocken fallen liefs, die sich wie Huminsäure verhielten; die Menge derselben betrug übrigens nur einige Procente. Der Rückstand wurde nun mit sehr verdünnter Aetzkalifliissigkeit übergossen und 24 Stunden im Kalten stehen gelassen; es hatte sich eine ganz dunkelschwarzbraune Flüssigkeit gebildet, die nach dem Filtriren durch Zusatz von Salzsäure eine grofse Menge dunkelbrauner Flocken fallen liefs, welche nach dem Auswaschen die Charaktere der Huminsäure zeigten; diese Säure war aber hier doch wohl erst durch die Anwendung des Aetzkali gebildet worden, und daher in dem Flugbrande als Humin anzunehmen. Die Anwesenheit der Huminsäure und vorzüglich des Humins in dem Flugbrande war also dargethan, und es scheint demnach, dafs hier der Vegetationsprozefs dieselbe Wirkung auf das in der Pflanze ausgeschiedene Amylum ausübt, wie die Säuren in unseren chemischen Laboratorien, nur tritt hier das Humin in Verbindung mit einigen andern Stoffen in Form eines kryptogamischen Gewächses auf, wenn der Brand im Getreide nicht blofs als ausgeschiedener krankhafter Stoff zu betrachten

Digitized by Google

seyn dürfte. — Die Wirkung des Vegetationsprozesses scheint sich aber gar noch weiter zu erstrecken und selbst Ausscheidung des Kohlenstoffs bewirken zu können, wie wir es bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf vegetabilische Stoffe finden; denn sollte der im Flugbrande enthaltene, nach der Behandlung mit Aetzkali übrigbleibende und darin unauflösliche schwarze Stoff wohl etwas anders seyn als reiner Kohlenstoff, oder doch eine an Kohlenstoff sehr reiche indifferente Substanz? Sie scheint sich der sogenannten Humuskohle analog zu verhalten, und schon Braconnot erwähnt dieses Stoffs bei der Analyse der Sporidien des *Agaricus atramentarius Bull.*, wo er ihn mit dem Namen *terreau charbonneux* bezeichnet*). Wir besitzen bis jetzt noch keine Analyse der sogenannten Humuskohle, die gewifs ein an Kohlenstoff sehr reicher Körper ist.

Bis hierher hatte ich den kleinen Aufsatz beendigt, als ich in Berzelius Chemie, 3te Auflage, Bd. VII. S. 553 fand, dafs bereits schon Einhof in früherer Zeit den Rost oder Brand in der Gerste näher untersucht hatte. Er sagt dort: „Aetzkali entwickelt mit dem schwarzen Pulver kein Ammo„niak, färbt sich aber dunkelbraun, indem sich ein brauner „Stoff auflöst, der durch Säuren fällbar ist und bei der „trocknen Destillation Ammoniak ausgiebt. Der unlösliche „Rückstand ist kohlschwarz, verglimmt auf Kohlen ohne zu „rauchen, und giebt bei der trocknen Destillation ¾ seines „Gewichts Kohle."

Einhof scheint den in Aetzkali aufgelösten Stoff nicht für Humin erkannt zu haben, eben so stellt er über den

*) Ich darf nicht unterlassen zu bemerken, dafs bereits Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. 1838 Dec. p. 434—444) in den Sporidien des *Agaricus atramentarius Bull.* Humin und Huminsäure aufgefunden hat, und dafs sehr wahrscheinlich diese Stoffe häufige Bestandtheile der niedrigsten Organismen des Pflanzenreichs ausmachen, die auf andern Pflanzen als Schmarotzer vorkommen.

Digitized by Google

kohlschwarzen Rückstand keine Vermuthung auf; zu seiner Zeit hielt man Humin und Huminsäure nur für Produkte der Fäulniſs, und übersah sie in lebenden Organismen. Da übrigens Einhof fand, daſs der durch Aetzkali ausgezogene Stoff bei trockner Destillation Ammoniak ausgab, so wäre hier eher eine den Quellsäuren ähnliche Substanz zu vermuthen; eine genaue Untersuchung des durch Kali ausgezogenen Stoffs, der von mir als Humin angesprochen worden ist, wird hierüber entscheiden, indem über Humin, Huminsäure, Quellsäuren und deren Modificationen die Akten noch nicht geschlossen sind und noch manches zu erörtern seyn dürfte.

Gern hätte ich den Brand im Waizen einer ähnlichen Behandlung mit Aetzammonium und Aetzkali unterworfen, es war mir aber nicht möglich etwas aufzutreiben; ich fand übrigens in Berzelius Chemie, 3te Aſl. Bd. VIf. S. 599, daſs bereits Graeger die schwarze Substanz untersucht hat, die sich in den brandigen Aehren des Waizens findet, und unter dem Namen Schmierbrand (*Uredo sitophila, Dittm.*), bekannt ist. Graeger sagt von diesem Stoff, daſs derselbe, nachdem er von zwei verschiedenen Fettarten durch Aether und Alkohol befreit worden ist, sich sowohl in Ammoniak als auch in Aetzkali mit brauner Farbe auflöse und durch Säuren wieder schwarzbraun ausgefällt werde. Berzelius vergleicht diesen Stoff mit der Modification des Fungin's, welche im Mutterkorn enthalten ist. Fourcroy und Vauquelin geben an (am angeführten Orte S. 599) „daſs der „Brand im Waizen auſser 33 pCt. eines grünen, scharfen „und stinkenden Oels, 25 pCt. einer in Wasser löslichen „stickstoffhaltigen Substanz, die von Galläpfelinfusion und „den meisten Metallsalzen gefällt wird, und 20 pCt. einer „unlöslichen, pulverigen, schwarzen, kohligen Materie enthalte."

Auch hier scheint die letztgenannte Substanz, der, nach meiner Meinung, der Humuskohle ähnliche Stoff zu seyn, der auch in dem Brand der Gerste vorkömmt, während der von Graeger durch Aetzammonium und Aetzkali ausgezogene Stoff mit dem Humin übereinzukommen scheint, welches ich in dem Brand der Gerste aufgefunden habe.

Ueber den Werth einiger in der Umgegend von Cassel vorkommenden Braunkohlen;

von *Ernst Kühnert.*

Da die in der Umgegend von Cassel vorkommenden Braunkohlen ihrem Brennwerthe nach meines Wissens noch nicht wissenschaftlich chemisch untersucht und zusammengestellt worden sind, so liefs ich mich, da dieser Gegenstand im Allgemeinen sowohl, als insbesondere für mich als Kurhesse von Interesse ist, auf die Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Professors Liebig, gern bestimmen, diese Arbeit in seinem Laboratorium vorzunehmen. Die Kohlenproben, lauter charakteristische Stücke, verdanke ich der Güte des Herrn Bergrath Schwarzenberg in Cassel.

Der Gang jeder einzelnen Untersuchung war folgender:

Die Kohle wurde äufserst fein gerieben, eine abgewogene Menge des Pulvers bei 100° C. vollkommen getrocknet und aus dem Gewichtsverluste das Wasser, welches als solches in der Kohle war, bestimmt. Dieses Wasser verzehrt einen Theil der Brennkraft der Kohle, indem es, um in Dampf verwandelt zu werden, so viel Wärme latent macht, dafs

Digitized

um 12 Gewichtstheile Wasser zu verflüchtigen, die Wärme, die von einem Theil Kohlenstoff, wenn er in Kohlensäure übergeht, frei wird, erforderlich ist. Der Verlust an Brennkraft wegen dieser Ursache, kann daher bei einigen der untersuchten Kohlen, wie man sich aus der ersten Tabelle leicht überzeugt, gleich dem von $1^1/_3$ Proc. des Kohlenstoffs gesetzt werden. Das getrocknete Kohlenpulver wurde mit einem grofsen Ueberschusse von Kupferoxyd verbrannt und sein Kohlen- und Wasserstoffgehalt bestimmt. Die zu einer Verbrennung angewandte Kohlenmenge betrug im Durchschnitt 0,350 Grm. Nur bei Anwendung einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge von Kupferoxyd und starkem Glühen des Rohrs ist man sicher, dafs die Verbrennung vollkommen von Statten gehe; dann aber läfst die Anwendung von Kupferoxyd nichts zu wünschen übrig; einige Analysen mit chromsaurem Blei ergaben sogar etwas weniger Kohlenstoff, als die mit Kupferoxyd. Die Aschebestimmungen wurden durch Glühen der Braunkohle in halbbedecktem Platintiegel vorgenommen. Von jeder Kohlensorte machte ich wenigstens 2 Verbrennungen, indessen ich den Aschegehalt und den des bei 100° entweichenden Wassers nur einmal zu bestimmen für nöthig erachtete. Die verschiedenen Analysen derselben Kohlensorte sind meistens von einem einzigen Stücke.

Folgende Kohlensorten wurden einer Analyse unterworfen:

1) *Stänglicher Anthracit*, Stangenkohle, vom *Meifsner*. Stänglich abgesondert. Matt, an vielen Stellen schimmernd. Farbe stahlgrau bis eisenschwarz. Asche röthlich-weifs.

2) *Pechkohle vom Meifsner*. Muschlicher Bruch. Stark glänzend. Farbe pechschwarz. Giebt sehr viel Leuchtgas, also starke Flamme. Hinterläfst weifse Asche.

3) *Pechkohle vom Hirschberg*. Von demselben Aussehen. An manchen Stellen durchlöchert.

4) *Pechkohle vom Habichtswald.* Wie die vom Meifsner.

5) *Glanzkohle vom Hirschberg.* Ebenso, nur weit mehr durchlöchert.

6) *Uebergang der Braunkohle in Pechkohle vom Habichtswald.* Bildet die Hauptmasse des Flötzes; Bruch flachmuschlich. Der Glanz ist fast ganz verschwunden, die Kohle ziemlich matt von Ansehen. Farbe pechschwarz. Asche orangegelb.

7) *Untere* und

8) *Mittlere* Lagerung der Braunkohle von *Ringenkuhl* (Hirschberg). Eigentliche Braunkohle; Farbe dunkelbraun. Bruch erdig, matt. Mit vielen Pflanzenabdrücken von schmutziggelber Farbe, die der Kohle ein gefleckten Ansehen geben. Stark abfärbend; Asche gelb.

9) *Holzförmige Braunkohle* von *Ringenkuhl.* Dunkelnufsbraun, mit vollkommener Holztextur. Brennt mit starker Flamme. Auf der Querbruchfläche wachsglänzend, sonst ziemlich matt. Asche gelblich-grau.

10) Braunkohle vom *Stillberge* am *Söhrwalde.* Braun. Aussehen ähnlich den Kohlen Nro. 7 u. 8 von Ringenkuhl. Selten mit Pflanzenabdrücken. Bruch erdig, matt. Stellenweise glänzend. Asche hellgrau.

Digitized by Google

Anlage 1.

Zahlentafel	Mit Flug-zeugführer-schein	Ohne Flug-zeugführer-schein	Zusammen
1. Flugzeugführerscheine:			
a) Deutsche	79 (1909: 37)	79 (1909: 37)	158
b) Fremde	1 (1909: 1)	1 (1909: 1)	2
2. Flüge (a—d):			
a) Flüge	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
b) Flugstunden	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
c) Flugkilometer	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
d) Flugstrecke von Mann zu Mann	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
3. Flugzeuge:			
a) Deutsche	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
b) Fremde	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
4. Flugmotoren:			
a) Deutsche	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
b) Fremde	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
5. Flugzeugführer:			
a) Deutsche	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
b) Fremde	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
6. Flugplätze:			
a) Deutsche	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911
b) Fremde	1909: 1911	1909: 1911	1909: 1911

Die Nichtausstellung der Flugzeugführerscheine für Luftschiffer ist darauf zurückzuführen, daß diese Scheine nur für Flugzeuge und nicht für Luftschiffe ausgestellt werden. Einige Flüge wurden auch mit Luftschiffen ausgeführt.

Wasserstoff beträchtlicher vermehrt, als durch ein gleiches Gewicht an Kohlenstoff, weil das Aequivalent des Wasserstoffs viel kleiner ist, als das des Kohlenstoffs, weshalb auch der Brennwerth mancher kohlenstoffreicheren Kohle geringer seyn kann, als der einer kohlenstoffärmeren, die aber reicher an Wasserstoff ist. Drückt man die Menge des Wasserstoffs durch Kohlenstoff nach dem Verhältnisse aus, wie beide Sauerstoff aufnehmen, so erhält man die 3,06fache Quantität. Addirt man diese zu dem in der Kohle befindlichen Kohlenstoff, so repräsentirt die Summe hinsichtlich der Gröfse der Wärmeentwickelung bei der Verbrennung zugleich den in der Kohle enthaltenen Kohlen- und Wasserstoff, und man erhält die erste der folgenden Zahlenreihen:

	I.	II.	III.	IV.
Glanzkohle v. Hirschberg	80,86	— 211,58	— 18,51	— 193,07
Stangenkohle vom Meissner . . .	79,88	— 209,01	— 7,59	— 201,42
Pechkohle v. Hirschberg	74,14	— 194,02	— 24,64	— 160,88
Pechkohle vom Meissner . . .	71,14	— 186,14	— 27,15	— 158,99
Pechkohle vom Habichtswald . .	71,09	— 186,01	— 26,10	— 159,91
Holzförmige Braunkohle vom Hirschberg .	67,66	— 177,03	— 30,37	— 146,66
Braunkohle des mittleren Flötzes vom Hirschberg . .	67,23	— 175,91	— 26,10	— 149,81
Braunkohle des unteren Flötzes vom Hirschberg . .	65,50	— 171,38	— 21,91	— 149,47

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
Uebergang der Braun- in Pechkohle vom Habichtswald . .	67,23 —	175,91 —	20,98 —	148,93
Stillberger Braunkohle	64,02 —	160,86 —	21,38 —	141,48
Rothbuchenholz, luft- trocken *) . .	„ —	176,37 —	45,54 —	130,83.

Die zweite Spalte giebt die Sauerstoffmengen an, welche erforderlich sind, wenn aller Kohlen- und Wasserstoff vollständig verbrennt, oder damit die in der ersten Spalte angegebenen Kohlenstoffmengen in Kohlensäure übergehen können. Die dritte Reihe giebt den Sauerstoff an, der in 100 Theilen jeder der bei 100° getrockneten Kohlensorten schon enthalten ist; die vierte Reihe endlich zeigt uns die Mengen des Sauerstoffs, den die Kohlen aus der Luft aufnehmen. Nur dieser ist es, von dem die entwickelten Wärmemengen abhängig und dem sie proportional sind. Man sieht also jetzt leicht aus der Vergleichung der letzten Zahlenreihe, wie die untersuchten Kohlen, ihrem Brennwerthe nach, bei gleichen Gewichten theoretisch auf einander folgen.

In Cassel werden die Braunkohlen nach dem Maafse, nicht nach dem Gewichte, verkauft. Um den relativen Geldwerth gleicher Raumtheile zu bestimmen, ist in der folgenden Tabelle das specifische Gewicht, welches die erste Zahlenreihe angiebt, mit dem relativen Werthe gleicher Gewichte, der in obiger Tabelle enthalten ist, multiplicirt und das Produkt in der zweiten Spalte angegeben; die dritte giebt denselben relativen Werth, der leichtern Uebersicht wegen bezogen auf die Stangenkohle vom Meissner als Einheit.

*) Nach Schödler u. Petersen. Diese Ann. Bd. XVII. S. 141.

Digitized by Google

Kohlensorten.	specif. Gewicht.	Relativer Werth gleicher Volume	Relat. Werth gleicher Volume, bez. auf Stangenkohle als Einheit.
Stänglicher Anthracit v. Meissner . . .	1,435	289,04	1,000
Glanzkohle vom Hirschberg	1,335	257,75	0,892
Pechkohle vom Hirschberg	1,344	227,65	0,788
Pechkohle vom Meissner	1,378	219,09	0,758
Pechkohle vom Habichtswald	1,310	209,48	0,725
Stillberger Braunkohle	1,436	213,22	0,738
Braunkohle v. Habichtswald	1,430	211,97	0,733
Braunkohle vom Hirschberg:			
a. unteres Flötz	1,387	207,31	0,717
b. mittleres Flötz	1,375	205,99	0,713
c. holzförmige	1,270	187,58	0,649
Buchenholz	0,750	98,12	0,339

Aufser diesen Kohlenarten finden sich in der Umgegend von Cassel noch zahlreiche andere. Die Resultate der Untersuchung einiger derselben theile ich nur defshalb nicht mit, weil die mir bei der Untersuchung zu Gebote stehenden Proben davon schon ziemlich alt und trocken waren.

Digitized by Google

Ueber den gelben Farbstoff der Quercitronrinde;

von *Dr. P. A. Bolley* in Aarau.

Es hat den Anschein, als habe die Erfahrung, dafs die theoretische Erforschung einzelner Farbstoffe nur wenig Förderliches für die Technik hat hervorbringen können, abschreckend gegen die Untersuchung dieser Gruppe organischer Verbindungen gewirkt; denn es sind doch eigentlich nur Indigo und Krapp und ganz wenig Andere, deren Wesen wissenschaftlich einigermafsen erhoben ist. So wüfsten wir über die Ausscheidung mehrerer wichtigen gelben Pigmente aus der rohen Drogue, hätte nicht Chevreul etwas dafür gethan, fast zu sagen nichts.

Der Farbstoff der Rinde von Quercus nigra Linn. *) ist, so weit dieſs aus den Zeitschriften und Handbüchern entnommen werden kann, nur von ihm darzustellen versucht worden. Sein Verfahren aber — er schreibt vor, mit heissem Wasser auszuziehen und sehr vorsichtig abzudampfen, wobei sich der Farbstoff in gelben, dem Musivgold ähnlichen Blättchen ausscheidet — liefert ein nicht einfaches Produkt. Es ist sehr leicht zu entdecken, dafs die auf solche Art gewonnene Substanz, verbrannt, Asche zurückläfst, und dafs ihre Auflösung Gerbstoff enthält.

Ich bediente mich des von Pelouze für die Darstellung der Eichengerbsäure vorgeschlagenen Apparats. Die Rinde, wie sie im Handel vorkommt, oder besser, das davon abgesiebte Pulver kommt in den bauchigen Theil des Gefäfses, und wird mit französischem Weingeist übergossen. Die

*) von Michaux — histoire des chênes de l'Amerique — Quercus tinctoria genannt.

Digitized by Google

ersten Portionen der durchgeronnenen Flüssigkeit sind dunkel roth-braun, die spätern werden immer heller und man fährt fort, Weingeist nachzugiefsen, bis das Durchtröpfelnde nur noch helle Weinfarbe hat. Es bedarf etwa das Sechsfache vom Gewicht des Pulvers an Weingeist von 0,84 spec. Gew., um die Rinde so weit zu erschöpfen, dafs der Aufwand an Zeit und Material noch durch die Menge des gelösten aufgesuchten Körpers belohnt wird.

Durch die Wahl des Weingeistes als Extractionsmittel soll erreicht werden, dafs eine verhältnifsmäfsig gröfsere Menge des darin leicht löslichen Farbestoffs aufgenommen und mehr von dem in der Rinde reichlich vorkommenden Gerbstoff, der in Wasser leichter löslich ist, zurückgehalten werde.

Mit zerschnittener Ochsenblase, die in fliefsendem Wasser zuerst und dann in Weingeist gereinigt worden, oder mit Auflösung von Hausenblase wird der Gerbstoff aus der Auflösung gefällt, die letztere vom Niederschlag abfiltrirt und in einer tubulirten Retorte der gröfste Theil des Weingeist's durch Destillation wieder gewonnen, während gleichzeitig durch eine im Tubulus angebrachte Röhre ein ohngefähr entsprechendes Volum Wasser nachgegossen wird. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine flache Porcellanschale gegossen und sehr langsam weiter verdampft. Schon beim Zusatz von Wasser in der Retorte trübt sie sich; dieß nimmt mit der Abnahme des Wassers zu, es scheiden sich (doch war es nicht bei allen Sorten der Rinde, die angewandt wurden, der Fall) braune Tropfen eines klebrigen harzähnlichen Körpers auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus, die mit Löschpapier meist entfernt werden können, und am Boden des Gefäfses gröfstentheils, zum Theil aber auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit legen sich Krusten eines gelben körnigen Körpers an. Die Krusten, welche auf der

Digitized by Google

Flüssigkeit schwimmen, sind gewöhnlich mehr braungelb, während die nicht mit der Luft in Berührung befindlichen am Schalenboden heller sind. Nur die letztern werden gesammelt, und wenn sie durch zu langes Stehenlassen von der Farbe des darüber stehenden Extracts rothbraun geworden sind, werden sie bis zur Entfernung dieser Färbung mit kaltem Wasser abgespült.

Der so schon ziemlich reine Farbstoff wird in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und durch Wasserzusatz und gelindes Abdampfen der gelbe Körper wieder ausgeschieden. Erscheint derselbe nun nicht gleichmäfsig gefärbt, oder hinterläfst er beim Verbrennen Asche, (sie betrug, wenn solche blieb, bei meinen Versuchen immer nur so wenig, dafs die von 0,8 Substanz nicht mehr gewogen werden konnte) so wiederholt man die Lösung in absolutem Weingeist, dem man wenige Tropfen Säure zusetzt und verfährt wie vorher.

Auch bei dem langsamsten Verdunsten der weingeistigen Lösung erhielt ich keine Krystalle, sondern mehr ein dickes Extract; der Wasserzusatz ist darum nothwendig.

Man kann sich auch eines andern Verfahrens bedienen, um das gelbe Pigment von der Gerbsäure zu befreien, und namentlich dann ist dasselbe von gutem Erfolg, wenn es nur darauf ankommt, den Farbstoff in Auflösung zu behalten. Der Absud der Rinde wird mit Kalkwasser behandelt, wodurch der Gerbstoff rasch abgeschieden wird. Es liegt in diesem Verfahren darum ein praktisches Moment für den Färber, weil neben der Umgehung des Gebrauchs von Leim das Abzuscheidende schnell sich zu Boden setzt, während der gefällte Leim lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, wodurch schwierig eine helle Farbbrühe zu erhalten ist. Man hat in hiesigen Baumwollenzeugfabriken auf meine Veranlassung diese Vorschrift benutzt, und den davon erwarteten

Digitized by Google

Vortheil gefunden. Es ist dabei nur nothwendig, einen grofsen Ueberschufs von Kalk zu vermeiden, weil er, wie die andern Alkalien, in zu starker Menge ungleichmäfsiges Aufsetzen der Farbe auf den Zeug verursachte. Der gefällte gerbsaure Kalk ist grau-braun, eingetrocknet fast schwarz, hornartig; es ist nicht näher untersucht worden, woher diese dunkle Farbe rühre; nach Chevreul enthält die Quercitronrinde neben der Gerbsäure, einen braunen, durch thierischen Leim (es scheint auch durch Kalk) fällbaren Farbstoff.

Die Farbsubstanz erscheint von verschiedenen Darstellungen heller oder tiefer gelb gefärbt, je nachdem sie sich mehr pulverig oder in Krystallen abgesetzt hat. Die Pulver derselben aus verschiedenen Portionen sind aber gleichfarbig zwischen schwefel- und chromgelb. Geruch ist nicht, und nur äufserst schwach bittrer Geschmack daran zu bemerken. Sie ist löslich in Wasser und Weingeist, vom ersteren kochenden braucht sie etwas über 400 Theile zur völligen Lösung, von absolutem Alkohol nur 4—5 Theile.

Der Farbstoff erscheint, mit bloſsem Auge angesehen, in blumenkohlähnliche kleine Häufchen gruppirt, die bei reflectirtem Lichte glänzende Stellen zeigen. Unter dem Mikroscop mit zehnfacher Vergröfserung sind Krystalle deutlich zu erkennen; so betrachtet, läfst sich der Körper in Farbe und Durchsichtigkeit am passendsten mit frisch krystallisirtem Ferrocyankalium vergleichen. Die Form der Krystalle gehört dem geraden, rhombischen, einaxigen System an, es sind zum Theil rectanguläre Tafeln, zum Theil rhombische, an welchen zwei Ecken, durch Kanten parallel mit der längeren Diagonale der rhombischen Grundfläche verdrängt sind, so daſs ungleichsechsseitige Blättchen daraus werden.

Beim Liegen an der Luft erleiden die Krystalle keine

Digitized by

Veränderung, die Lösungen derselben werden aber nach einiger Zeit in Braunroth verändert.

Werden sie der trocknen Destillation unterworfen, so zeigt sich, auch nach Chevreul's Beobachtung, in der Vorlage eine gelbe Flüssigkeit, die bald zu einer hellgelben Masse erstarrt; Chevreul hält sie für unverändertes Quercitrin, wie er den Farbstoff nennt. Diefs Produkt wird nur in geringer Menge erhalten, und es ist schwer, dasselbe von den es begleitenden gewöhnlichen Produkten der trocknen Destillation zu scheiden, so dafs ich noch nicht dazu kommen konnte, seine Zusammensetzung zu erforschen. Im Rückstand bleibt bei diesem Procefs eine lockere glänzende Kohle.

Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, giebt der Quercitronfarbstoff Ameisensäure.

Geröthetes Curcumapapier in die Auflösung gehalten, erhält seine Farbe wieder; diefs Verhalten und die Eigenschaft des Körpers Basen zu sättigen, gewinnt ihm wohl eine Stelle in der Reihe der organischen Säuren, — *Quercitronsäure* ist wohl der natürlichste Name dafür.

Die zu verschiedenen Malen gewonnenen Parthien dieser Säure ergaben, in einem trocknen Luftstrom bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, folgende Zusammensetzung:

I.	0,298	Säure lieferten	0,574	Kohlens.	u.	0,131	Wasser.
II.	0,412	„ „	0,800	„	„	0,184	„
III.	0,311	„ „	0,595	„	„	0,135	„
IV.	0,644	„ „	1,246	„	„	0,295	„
V.	0,436	„ „	0,833	„	„	0,201	„

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung in Procenten:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	53,33	53,67	52,89	53,47	52,89
Wasserstoff	4,87	4,94	4,81	5,19	5,07
Sauerstoff	41,80	41,39	42,30	41,34	42,04
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diefs in Atomen.

				auf 100 berechnet.
Kohlenstoff . .	16 At.	= 1222,992	—	52,370
Wasserstoff . .	18 „	= 112,316	—	4,809
Sauerstoff. . .	10 „	= 1000,000	—	42,821
		2335,308	—	100,000.

Um das wahre Atomgewicht der Säure zu erforschen, strebte ich, dieselbe mit Basen zu verbinden.

Ein Silbersalz hervorzubringen wurden alle Mittel, die gewöhnlich angewandt werden, versucht, jedoch ohne Erfolg; der gebildete dunkelbraune Niederschlag war in kurzer Zeit meist in metallisches Silber umgewandelt.

Mit heifser weingeistiger Bleizuckerlösung gab die weingeistige Lösung der Säure einen schön gelben Niederschlag, der bei längerem Auswaschen mit heifsem Wasser zum Theil wieder gelöst wurde. Um den löslichen Theil recht vollkommen zu entfernen, nahm ich den Niederschlag vom Filter und kochte ihn mit Wasser aus, worauf er auf's neue im Filter gesammelt, so lange abgewaschen wurde, bis die Waschwasser keinen gelben Stich mehr zeigten und nur sehr schwache Bleireactionen angaben.

Diefs öfter wiederholte Verfahren lieferte Produkte, die getrocknet und verbrannt, an Blei und Bleioxyd so viel hinterliefsen, dafs der berechnete Bleioxydgehalt zwischen 33 und 37 pCt. schwankte. Höher als 37 pCt. steigerte sich der Bleioxydgehalt nicht, wenn der eben beschriebene Weg eingeschlagen wurde.

Da diese Gröfse in öftrer Wiederholung des Versuchs

Digitized by Google

sich hielt, habe ich sie als eine vom Zufall freie angesehen, und die Elementaranalyse mit dem so zusammengesetzten, bei 100° C. getrockneten Niederschlag vorgenommen.

0,705 der Bleiverbindung gaben 0,928 metallisches Blei und 0,229 Bleioxyd, zusammen 0,250 Bleioxyd, in 100 Theilen 36,87.

0,776 der Bleiverbindung lieferten 0,060 Blei und 0,224 Oxyd, zusammen 0,287 Bleioxyd, in 100 Theilen 37,2.

0,820 der Bleiverbindung gaben 0,041 Blei und 0,260 Bleioxyd, zusammen 0,304 Bleioxyd oder 37 pCt.

0,677 der gleichen Verbindung gaben 0,826 Kohlensäure und 0,191 Wasser.

Werden 37 pCt. Bleioxyd, das Mittel der obigen Werthe, in die hunderttheilige Zusammensetzung eingeführt, so ist diese:

Kohlenstoff	33,68
Wasserstoff	3,11
Sauerstoff	26,21
Bleioxyd	37,00
	100,00.

Berechnet man nun hiernach die Zusammensetzung der Bleiverbindung, in der Voraussetzung, dafs in der Säure 1 At. Wasser durch 1 At. Bleioxyd ausgeschieden wurde, so erhält man dafür folgende theoretische Zusammensetzung:

			in 100 Theilen.
16 At.	Kohlenstoff	1222,99 —	33,80
16 „	Wasserstoff	99,83 —	2,76
9 „	Sauerstoff	900,00 —	24,89
1 „	Bleioxyd	1394,50 —	38,55
		3617,32 —	100,00.

Die Formel der krystallisirten Säure ist also C_{16} H_{16} O_9 + aq und die der Bleiverbindung C_{16} H_{16} O_9 + PbO.

Digitized by Google

Das Verhalten des Barytwassers gegen die Quercitronsäure schien besonders geeignet, mehr Sicherheit für Bestimmung der Sättigungscapacität der letztern zu verschaffen.

Die alkalische Eigenschaft des Barytwassers wurde von derselben völlig aufgehoben, ein Strom von Kohlensäure, also auch der Einfluss des atmosphärischen Luft, war nicht im Stande, ihr die Baryterde zu entziehen. Es wurde ein Ueberschuss der Säure mit Barytwasser erwärmt; dieselbe löste sich darin zu einer grünbraunen Flüssigkeit; neben der überschüssigen, hellgelben, körnig gebliebenen Säure zeigten sich in der erkalteten Lösung dunkler bräunliche Flocken; von beiden Substanzen wurde die Lösung abfiltrirt. Dieselbe auf dem Wasserbade abgedampft, wurde zuerst syrupähnlich, zuletzt spröde, in dünnen Schichten durchsichtig. Gepulvert erschien der trockne Rückstand grünbraun (olive). Beim Abdampfen der schon concentrirtern Masse, oder beim Pulvern und Anhauchen der getrockneten, gab sich ein schwacher Geruch zu erkennen, der auffallend dem nach gebranntem Zucker glich.

Der Gehalt an Baryt zeigte sich in verschiedenen Portionen zwischen 12 und 13 pCt. (berechnet aus schwefelsaurem).

Die Elementaranalyse aber belehrte mich, dass der Körper, der sich mit Baryt verbunden, verändert war, was vielleicht die angegebene Ausscheidung brauner Flocken beim Zusammenbringen schon andeutete. Kohlenstoff (mit Hinzurechnung des mit dem Baryt als Kohlensäure verbundenen) und Wasserstoff waren geringer, als in der vorhin betrachteten Substanz, der Sauerstoff dagegen betrug mehr. Procentisch näherte sich die Zusammensetzung dieser Verbindung der Gerbsäure, und die Sättigungscapacität im Barytsalz beträgt fast $^1/_{12}$ des eignen Sauerstoffgehalts; dass sie aber in noch andern Beziehungen mit Gerbsäure coincidire,

Digitized by Google

habe ich bis jetzt nicht finden können; meine nächste Sorge wird dahin gerichtet seyn, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen.

Die Quercitronsäure hat mit dem Polychrom oder Schillerstoff die ähnlichste Zusammentetzung*), und für jenen Körper ist von Herm. Trommsdorff die gleiche Formel (halbirt) aufgestellt worden.

In beiden Körpern, Bestandtheilen der innern Rinde von Dicotyledonen, hat der rohe Nahrungssaft der Pflanze die gleiche stöchiologische Form erreicht, ohne zum gleichen äufsern Charakter gelangt zu seyn, — ein Zuwachs zur Unzahl von Isomerien.

Vergleicht man aber weiter die Zusammensetzung der Holzfaser mit der der beiden genannten Stoffe, so ist unmöglich zu übersehen, dafs sich Polychrom und Quercitronsäure nur durch etwas geringern Wasserstoffgehalt von jener unterscheiden.

Folgt man dem zwischen Rinde und Holz herabsteigenden Nahrungssaft in seinem Assimilationsfortgange bis zum letzten Glied der von ihm durchlaufenen Metamorphosenreihe — seinem Gerinnen, seinem Festwerden zu Holzfaser, so kann man sich ziemlich leicht chemisch Rechenschaft geben von der Umwandlung der zwei nicht ganz zur Eineignung fertigen Polychrom und Quercitronsäure in Holzfaser, wenn man anstatt der bisher geltenden Formel $C_{12}\ H_{16}\ O_8$ für letztere $C_{16}\ H_{20}\ O_{10}$ annimmt.

Die vorgeschlagene Formel für die mit andern Stoffen stöchiometrisch nicht verbindbare Holzfaser, steht weder im Widerspruch mit den Ergebnissen der Analyse, noch mit

---

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIV. S. 205.

Digitized by Google

nothwendigen Ableitungen für die Formeln anderer Körper aus ihr, und es mag der angeführte Grund, wenn auch kein dem Laboratorium entstammter, gültig genug seyn, um die Aenderung vorzunehmen.

Der Kohlenstoffgehalt der Holzfaser wechselt nach den Versuchen von Prout zwischen 49 und 53 pCt., das Uebrige zu 100 ist Wasser. Hier ist also Spielraum genug für die Abänderung der Formel.

Gay-Lussac und Thenard fanden die Buchenholzfaser zusammengesetzt:

in 100 Theilen,		berechnet nach der Formel $C_{18} H_{20} O_{18}$ ist sie in 100.	
C	51,45	C	52,05
H	5,82	H	5,31
O	42,73	O	42,64
	100,00.		100,00.

Bei der Bildung von Traubenzucker aus Holzfaser entstehen hiernach 4 Atome Zucker aus 3 Atomen Holzfaser, wovon jedes 6 Atome Wasser aufgenommen.

	C	H	O		C	H	O
3 At. Faser . . .	48	60	30				
18 „ Wasser . .	„	36	18				
	48	96	48	= 4 ×	12	24	12

Zerlegt nach diesen Voraussetzungen Polychrom oder Quercitronsäure — Substanzen, wovon die erste der aus vielen Holz- und Rindearten nachgewiesenermaafsen ausziehbare Bestandtheil ist*), während die andere wenigstens in vielen Eichenspecien auftritt**), 1 At. Wasser, und verbin-

*) Im Griesholz, Rofskastanienrinde, Esche, Quassiaholz, nach J. B. Trommsdorff.

**) Quercus nigra digitata, und Quercus nigra trifida. Ferner Quercus cinerea, Quercus aquatica.

F. Bancroft, Versuche über dauerhafte Farben. In Dingler's Journal für Indienne- und Baumwollendruck. Bd. III.

Digitized by Google

den sie sich mit dessen Wasserstoff, so werden sie Holzfaser. Wie der dadurch freiwerdende Sauerstoff vielleicht diene, einen andern Theil dieser, oder andre ähnlich zusammengesetzte Substanzen zu oxydiren, und dazu beitrage die mehr nach peripherischer Richtung im Pflanzenkörper sich ablagernde Gerbsäure zu bilden, ist in numerischen Ausdrücken, schon wegen unsrer unvollkommenen Kenntnisse der verschiedenen Gerbsäuren nicht darzuthun.

Analyse des Nordsee-Wassers;

von *G. Clemm.*

Mit der Bearbeitung eines Werkes über Seebäder beschäftigt, wünschte der leider zu früh verstorbene Badearzt von Norderney, Dr. Mühry, eine nähere Kenntnifs der Zusammensetzung des Nordsee-Wassers zu besitzen. Diefs hat zu der folgenden Analyse Veranlassung gegeben, welche ich unter Anleitung des Hrn. Prof. Wöhler ausgeführt habe. Das Wasser war im December 1839 an der englischen Küste, bei Barmouth in Nord-Wales, in Gegenwart des Dr. Mühry, in offener See, weit entfernt vom Lande, geschöpft und war wohl verwahrt in Göttingen angelangt.

Bei + 19° C. war sein spec. Gewicht = 1,023.

Beim Verdunsten hinterliefsen 1000 Th. Wasser 30,78 Th. wasserfreien festen Rückstand, oder 3,078 pCt.

1000 Theile Wasser enthielten:

Chlornatrium . . .	24,84	wasserfrei berechnet.
Chlormagnesium . .	2,42	
Schwefelsaure Talkerde	2,06	
Chlorkalium	1,35	
Schwefelsaure Kalkerde	1,20	

Digitized by Google

Kohlensaure Kalkerde . . .	in sehr geringer, nicht bestimmbarer Menge.
„ „ Talkerde . . .	
Kohlensaures Eisenoxydul . .	
„ „ Manganoxydul	
Phosphorsaure Kalkerde . .	
Bromverbindung	
Jodverbindung	
Kieselerde	
Organische Materie	
Kohlensäure	
Ammoniak (?)	

Ein mit diesem so gut wie vollkommen übereinstimmendes Resultat gab die Analyse des Seewassers, welches zu Aberystwith, einem der besuchtesten Seebäder in Nord-Wales, und zu Fenby in Süd-Wales, geschöpft worden war.

Zu gleicher Zeit mit mir machte Herr Soltmann die Analyse von Nordsee-Wasser aus der Nähe von Norderney. Das Resultat stimmte ebenfalls mit dem obigen so nahe überein, dafs die Abweichungen wohl nur in Beobachtungsfehlern begründet seyn mögen.

Sehr auffallend war der grofse Schwefelwasserstoff-Gehalt, der in einigen Krügen mit Wasser von der englischen Küste entstanden war. Es war dem Geruch und Geschmack nach in ein ganz starkes Schwefelwasser verwandelt. Nur einige Krüge hatten diese Veränderung erlitten, die übrigen nicht. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dafs jene Krüge kleine Stäubchen von dem schwarzen Harz enthielten, womit die Körke verpicht waren, und welches nicht erst beim Oeffnen hineingefallen seyn konnte. Diese Beobachtung könnte zu einem einfachen Verfahren führen, Seewasser zu Bädern in Schwefelwasser umzuwandeln.

Digitized by Google

Die Quantität der Jodverbindung war so gering, dafs das Jod nur in der Mutterlauge von einem grofsen Kessel voll eingedampften Wassers, und auch in diesem kaum bemerklich, nachweisbar war. Der Bromgehalt dagegen war ungleich gröfser.

Chemische Notizen;

von Dr. *Rudolph Böttger.*

I. Ueber die Bestandtheile und die Anfertigung geräuschlos verbrennender Streichzündhölzer.

Es giebt gegenwärtig eine sehr grofse Anzahl von Fabriken, die sich mit der Anfertigung von sogenannten Streichzündhölzern ausschliefslich beschäftigen, und die im Ganzen genommen auch, namentlich im Vergleich zu frühern Jahren, ein fast untadelhaftes und gefahrloses Fabrikat liefern. Keine Fabrik dürfte sich aber wohl eines so enormen Absatzes zu erfreuen haben und so vortheilhafte merkantilische Geschäfte machen, als die in *Wien* bestehende. Die aus dieser Fabrik hervorgehenden Hölzer, Zündschwämme und Zündpapiere sind sehr gesuchte Artikel und übertreffen auch in der That, sowohl hinsichtlich ihrer Güte als ihrer äufsern Eleganz, alle übrigen, aus andern Orten Deutschlands hervorgehenden Erzeugnisse der Art.

Vor einiger Zeit ward ich veranlafst, verschiedene Sorten Streichzunder zu untersuchen. Da mir es nun gelungen, die auf analytischem Wege gefundenen Resultate auch durch die Synthese constatirt zu sehen, so nehme ich keinen Anstand, meine hierauf sich beziehenden Erfahrungen und Beobachtungen gegenwärtig der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Die mit Geräusch nicht selten mit Knall sich entzünden-

den Streichzündhölzer enthalten ohne Ausnahme *chlorsaures Kali*; dagegen fehlt denen, die sich *ohne Geräusch* entzünden, dieser Gemengtheil gänzlich. Da nun die Anfertigung der mit chlorsaurem Kali versetzten Zündstoffe, wie die Erfahrung hinlänglich schon gelehrt hat, mit Gefahr für den Arbeiter verknüpft ist, bei der Mischung und Zusammenreibung der Ingredienzien zur Darstellung geräuschlos sich entzündender Hölzer aber niemals eine Explosion zu befürchten steht, so möchte, abgesehen von noch andern Vortheilen, welche geräuschlos sich entzündende Hölzer gewähren, schon jener Umstand allein hinreichen, die Fabrikanten abzuhalten, sich des chlorsauren Kali's zur Anfertigung der Reibzündhölzer zu bedienen. In einigen Zündmassen fand ich Stoffe, die ich in der Zündmasse anderer Fabriken nicht auffinden konnte. So enthielten z. B. die Wiener *Schmalte*, andere zeigten einen grofsen Gehalt an *Bleiüberoxyd*, andere an *Manganhyperoxyd*; bei einigen schien das Bindemittel aus *Gummi arabicum*, bei andern aus *Gummi Tragacanth* zu bestehen u. s. w. Unter den Reibzündschwämmen und Reibzündpapieren waren einige mit *Salpeter*, andere mit *saurem chromsaurem Kali* und noch andere mit *essigsaurem Bleioxyde* getränkt. Die mit Salpeter imprägnirten, gewöhnlich aus Papier maché bestehenden Schwämme sind, da sie eine bessere, namentlich eine längere Zeit hindurch glühend bleibende Kohle geben, den übrigen vorzuziehen. Das *beste* Mischungsverhältnifs zu einer *vollkommen geräuschlos* verbrennenden Zündmasse, mit welcher Hölzer, Schwämme, Papier u. s. w. bestrichen werden können, ist folgendes: 16 *Gewichtstheile arabisches Gummi*, 9 *Theile Phosphor*, 14 *Theile Salpeter und* 16 *Theile fein geschlämmter Braunstein*. Statt des Braunsteins kann man sich auch der Mennige bedienen, besonders um der Masse eine mehr röthliche Farbe zu ertheilen. Statt des arabischen Gummi's

wird man sich mit Vortheil des Gummi Traganth bedienen können, indem 1 Theil Traganth mit 100 Theilen Wasser einen ebenso dicken Schleim bildet, als 1 Theil arabisches Gummi mit 4 Theilen Wasser. Der Salpeter sey möglichst rein, namentlich frei von hygroskopisch wirkenden Chlorverbindungen.

Bei Anfertigung der Zündhölzer verfährt man ohngefähr folgendermafsen: Zuerst bringt man in eine Abrauchschale oder in einen Porzellanmörser oder in irgend ein anderes passendes Gefäfs das Gummi, versetzt es mit so viel Wasser, als nöthig ist, um einen nicht zu dünnen Schleim beim Erhitzen zu erhalten, fügt dann die abgewogene Menge geschlämmten Braunstein und setzt nun erst den Phosphor hinzu, und zwar in so kleinen Stücken, dafs diese sämmtlich vom Gummischleim bedeckt werden. Sobald nun durch eine von aufsen angebrachte Temperaturerhöhung, die kaum bis auf + 50° R. gesteigert zu werden braucht, die Phosphorpartikeln in Flufs gerathen, rührt man das Ganze mit einer flachen Reibkeule tüchtig durcheinander, so zwar, dafs der Phosphor auf das feinste durch die ganze Masse vertheilt wird, setzt dann den Salpeter hinzu und fährt noch so lange unter fortwährendem Erwärmen mit dem Reiben fort, bis das Ganze in allen seinen Theilen in einen nicht zu dünnen ganz gleichförmigen Brei, in welchem sich mit unbewaffnetem Auge durchaus keine Phosphorpartikelchen mehr dürfen nachweisen lassen, verwandelt ist. In diese Masse taucht man nun die mit Schwefel überzogenen Hölzer oder die mit Salpeter getränkte Pappe und läfst dann die Masse an der Luft trocken werden.

Da nun bekanntlich Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft sich langsam oxydirt und in phosphorige Säure übergeführt wird, welche begierig die Feuchtigkeit der Luft anzieht und so mit der Zeit die Entzündung

der Hölzer mehr oder weniger beeinträchtigen könnte, so halte ich es für rathsam, die bereits an den Hölzern trocken gewordene Zündmasse zuletzt noch mittelst eines Pinsels mit einem ganz dünnen Copalfirniſs zu überziehen. Nach Befolgung dieses Verfahrens dürfte jedenfalls allen Klagen über das Feuchtwerden und Abbröckeln der Zündmasse vorgebeugt werden.

II. Ueber die Reduction platinhaltiger Flüssigkeiten und Salze mittelst Zink.

Vor Kurzem ist von Parisot ein einfaches Verfahren, Chlorplatinkalium mittelst Zink zu reduciren, veröffentlicht worden, das sich auf die bekannte Eigenschaft des Zinks gründet, elektronegative Metalle aus sauren Auflösungen in ganz kurzer Zeit in Pulverform niederzuschlagen. Der Berichterstatter empfiehlt nämlich, das platinhaltige Salz mit verdünnter Schwefelsäure zu überschütten und ein Stück Zinkblech hinzuzufügen, dieses dann so lange darin liegen zu lassen, bis alle Wasserstoffgasentwickelung aufgehört und das Platin als *Platinschwarz* ausgeschieden sey. — Dieses Verfahren habe ich als höchst praktisch befunden und nehme daher keinen Anstand, es sowohl zur Zersetzung des Chlorplatinkaliums und Chlorplatinammoniums, als auch zur Zersetzung der bei der Darstellung des Platinsalmiaks nicht selten in grofser Menge resultirenden Abwaschwasser bestens zu empfehlen. Versetzt man letztere mit etwas Schwefelsäure und wirft dann ein Stück Zinkblech hinzu, so sieht man während der Wasserstoffgasentwickelung nach und nach alles Platin als Platinschwarz sich ausscheiden, während die gelblich gefärbte Flüssigkeit eine vollkommen wasserhelle Farbe annimmt. Um das vielleicht noch mechanisch beigemengte Zink gänzlich zu entfernen, bedarf es weiter nichts, als nach beendigter Reaktion das Platinschwarz

Digitized by Google

mit etwas Salzsäure zu digeriren, es dann auszusüfsen und zu trocknen.

III. Ueber die Oxydation des Alkohols mittelst Chromsäure.

Es ist bekannt, dafs fein zertheiltes Platin, sogenanntes *Schwammplatin*, bei erhöhter Temperatur, und *Platinschwarz* schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Eigenschaft hat, der atmosphärischen Luft bei Anwesenheit von Alkoholdämpfen Sauerstoff zu entziehen und den Alkohol in jene aldehydhaltige Flüssigkeit zu verwandeln, die von einigen Lampensäure, von andern Aethersäure genannt worden ist. Nicht blofs Platin, sondern auch andere poröse Körper, insbesondere Manganüberoxyd zeigen, nach Döbereiner's Beobachtung, in etwas erhöhter Temperatur, ein ähnliches Verhalten zum Alkohol. Mir lag daran, zu erfahren, ob sich wohl auch *Chromsäure*, von der bekannt ist, dafs sie einen Theil ihres Sauerstoffs so leicht an andere Körper abgiebt, analog verhalte und welche Erscheinungen überhaupt bei Aufeinanderwirkung dieser Säure und Alkohol stattfinden möchten. Bei Anstellung hierauf Bezug habender Versuche gewahrte ich gleichzeitig ein Phänomen, das mir zu interessant scheint, als dafs ich es mit Stillschweigen übergehen könnte. Da dasselbe überdiefs schon mit der *gewöhnlichen*, nach Fritzsche's Methode dargestellten Chromsäure nach Willkühr hervorgerufen werden kann, so möchte ich es den docirenden Chemikern als einen höchst interessanten *Collegienversuch* bestens empfehlen. Bisher nahm man an *), dafs Chromsäure in Alkohol löslich sey, und dafs die Auflösung sowohl durch Licht wie durch Wärme zersetzt werde. Nach meiner Beobachtung wird *Alkohol von trockner Chromsäure auf der Stelle zersetzt*, und zwar, wie ich sogleich

*) Vergleiche Berzelius Lehrbuch neueste Aufl. Bd. III. S. 88.

zeigen werde, nicht selten unter starker Licht- und Wärmeausscheidung. Wirft man nämlich trockene Chromsäure auf absoluten Alkohol, so wird ersterer unter heftigem Glühen desoxydirt, während der abgetretene Sauerstoff im Momente seiner Freiwerdung mit dem Alkohol sich chemisch verbindend, diesen gröfstentheils in jene vorhin erwähnte aldehydhaltige Flüssigkeit, die sich auf der Stelle durch ihren höchst penetranten Geruch deutlich zu erkennen giebt, verwandelt. Bringt man etwa einen Theelöffel voll trockner Chromsäure in eine Porzellanschale und beträpfelt diese mit einigen wenigen Tropfen absoluten Alkohols, so sieht man den letzteren sich augenblicklich entflammen, während der reducirte Theil der Chromsäure noch eine geraume Zeit fortfährt zu glühen. Versetzt man absoluten Alkohol mit etwas Schwefelkohlenstoff, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei Zutritt der geringsten Spur trockner Chromsäure sich flammend entzündet, während Schwefelkohlenstoff für sich von Chromsäure nicht im mindesten afficirt wird.

Bringt man in ein etwa ein Pfund Wasser fassendes, weifses, mit atmosphärischer Luft und Alkoholdämpfen gefülltes Arzneiglas, Spuren von trockner Chromsäure, so entsteht fast augenblicklich eine Explosion, die indefs ganz gefahrlos ist, wenn man das Glas nach Eintragung der Säure nicht verschliefst. Sobald die Verpuffung stattgefunden, tröpfle man möglichst schnell noch einige Tropfen absoluten Alkohols in das Glas, bringe von neuem eine Messerspitze voll Chromsäure hinzu und verschliefse dann das Glas. Jetzt, d. h. nachdem durch die erfolgte Explosion die atmosphärische Luft im Glase entfernt worden, geht die Zersetzung der Chromsäure und des Alkohols auf eine ruhige, aber höchst interessante Weise vor sich. Stellt man nämlich den Versuch in einem etwas verfinsterten Zimmer an, so sieht man das entstehende Chromoxyd in überaus fein zertheiltem

Digitized by Google

und dabei vollkommen glühenden Zustande in dem Glase lange Zeit umherwirbeln. Das Auffallendste dabei ist, dafs jedes Stäubchen, einem leuchtenden Meteor ähnlich, *mit unglaublicher Schnelligkeit sich um seine Axe drehend*, in der neu gebildeten Aldehydatmosphäre umherschwimmt und so lange darin glühend bleibt, als noch unzersetzte Spuren von Alkohol im Innern des Glases vorhanden sind. Nicht selten habe ich diese höchst interessante, selbst beim Tageslichte vollkommen wahrnehmbare Erscheinung 6 bis 10 Minuten lang beobachten können.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Dupré giebt zur Darstellung bestimmter Verbindungsstufen des Phosphors mit Schwefel folgendes Verfahren an:

Man schmilzt eine gewogene Menge Phosphor mit dem Schwefel in einem Gefäfse, welches reines Steinöl enthält, zusammen, ohne eine weitere Vorsicht als die, dafs das Steinöl sich nicht entzündet. Terpentinöl wurde, bei seiner Anwendung statt des Steinöls verändert und erhielt einen unerträglichen, haftenden Geruch, auch war die erhaltene Phosphorverbindung trübe und wurde erst, wie diefs Faraday angiebt, bei Berührung mit flüssigem Ammoniak durchsichtig. Mit Steinöl erhält man dagegen sogleich eine klare, halbdurchsichtige, heilgelbe Verbindung.

Die am leichtesten schmelzbaren Verbindungen des Phosphors mit Schwefel erhält man, wenn man auf 1 Atom des letzteren 1, 1½ oder 2 Atome Phosphor nimmt. Diese erstarren selbst beim Erkälten bis zu — 4° noch nicht zu einer festen Masse. Die dritte war ganz flüssig, die beiden ande

ren enthielten durchsichtige, hellgelbe, spaltbare, bei 80° schmelzbare Krystalle, die eine bestimmte Verbindung der beiden Elemente waren.

Phosphorsulfür. Diese Verbindung ist flüssig, halbdurchsichtig, hellgelb, raucht an der Luft, jedoch nicht so stark als Phosphor bei niedriger Temperatur, leichter entzündbar als letzterer, leuchtet im Dunkeln bei Luftzutritt. Ihr spec. Gewicht ist = 1,80. Sie hängt sich leicht an das Papier an, mit dem man sie abzutrocknen versucht.

Erst bei — 19° C. wird das Phosphorsulfür fest und hat dann eine Erwärmung auf + 5° bis + 6° C. nöthig um wieder flüssig zu werden, so dafs zwischen dem Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte eine Differenz von 24° ist. Wasser wird, damit zusammengebracht, milchig, was namentlich bei einer Erwärmung auf 60 — 80° rasch der Fall ist.

Man nimmt zur Darstellung dieser Verbindung 2 Th. Phosphor und 1 Th. Schwefel und preſst das erhaltene Produkt kalt durch Gemsleder, um die Unreinigkeiten zu entfernen. War der angewandte Phosphor und Schwefel rein und genau gewogen, so ist dieſs Durchpressen nicht nöthig. Das Phosphorsulfür, $P_2 S$, muſs unter Steinöl aufbewahrt werden.

Phosphorsulfid. Es ist bis ohngefähr 80° fest; bei 100° noch nicht ganz flüssig; durchsichtig, hellgelb, leicht krystallisirend; von einem spec. Gewicht = 2,02. An der Luft raucht es fast nicht, und glänzt im Dunkeln, aber weniger als Phosphor; bei 100° entzündet es sich noch nicht und wird durch Wasser nicht zersetzt. Die besten Verhältnisse zu seiner Darstellung sind 1 Th. Schwefel und 1½ Th. Phosphor; nimmt man mehr Schwefel, so krystallisirt es nicht so leicht. Die Formel ist $P S_3$.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXIII. p. 435.)

Digitized by Google

Ueber eine der Myrrhe ähnliche, natürliche Substanz und den darin enthaltenen eigenthümlichen Stoff;

von *L. A. Planche.*

Die Naturforscher sind bis jetzt noch im Zweifel über die Pflanze, welche die Myrrhe liefert, obschon dieses Gummiharz seit den ältesten Zeiten angewendet wird. Wir sind indessen etwas besser unterrichtet über das Verhalten und die Zusammensetzung dieses Produktes durch die Arbeiten von Carther, Neumann, Braconnot, Pelletier und Brandes; ferner giebt uns die Untersuchung von Bonastre über eine neue oder falsche Myrrhe einen Anhaltspunkt, um feststellen zu können, in welcher Beziehung die neue Substanz, wovon hier die Rede seyn soll, zu der eigentlichen Myrrhe steht.

Diese Substanz fand sich in einer Sammlung eines Pariser Droguisten vor, welcher sie selbst ausgesucht hatte, weil er sie für die reinste Myrrhe hielt. Da ich von jeder weiteren Kenntnifs über den Ursprung dieses Produktes entblöfst bin, so bezeichne ich es mit dem Namen *Myrrhoïd*, um es von ächter oder falscher Myrrhe zu unterscheiden.

Es bildet, ebenso wie die Myrrhe, unregelmäfsige Thränen; einige davon sind warzig oder gestreift, dunkelgelb, etwas undurchsichtig und mit einem grauen Pulver überstäubt; andere sind rothbraun, durchsichtiger, von glasartigem Bruch und äufserlich weniger rauh, als die vorhergehenden. Befreit man es von dem anhängenden Pulver durch Reiben, Waschen mit Alkohol und Trocknen an der Luft, so wird es ganz geruchlos. Es schmeckt bitter, unangenehm, etwas nach Myrrhe, aber sehr scharf, pfefferartig, lange Zeit anhaltend; das Pulver ist geruchlos und gelblich-weifs.

Digitized

Ein Theil des gepulverten Myrrhoids gab, mit 15 Th. Wasser zerrieben, eine fast durchsichtige, sehr wenig gefärbte Auflösung, aus der sich beim Stehen eine weiche, gelbliche Substanz absetzte, die sich nicht mehr in kaltem Wasser auflöste. Beim Zerreiben mit 2 Th. Wasser gab das Myrrhoid eine undurchsichtige homogene Masse, von schleimiger Consistenz, welche mit 30 Th. Wasser vermischt, fast durchsichtig wurde, wobei sich eine Menge kleiner ölartiger Tröpfchen abschieden, die sich auf dem Boden des Gefäfses zu einer Masse vereinigten, welche wie ein flüssiges Harz aussah. Ferner war in der Flüssigkeit eine andere, sehr leichte, voluminöse Materie suspendirt, welche ihr das Ansehen einer verdünnten Traganthlösung gab. Diese Materie scheint mit dem Traganth analog zu seyn.

Läfst man das Myrrhoid in ganzen Stücken 10—12 Stunden mit Wasser in Berührung, so geht die Auflösung wie oben vor sich, nur schwimmt der geringe Antheil von unlöslicher Materie, statt sich zu einer weichen Masse anzusammeln, in leichten, sich nach und nach absetzenden Flocken in der Flüssigkeit umher. Myrrhe verhält sich unter gleichen Umständen ganz anders. Die wässrige Auflösung des Myrrhoids ist sehr bitter und scharf, röthet Lacmus und wird durch Alkohol in weifsen Flocken gefällt, wobei die überstehende Flüssigkeit klar und farblos wird. Beim Erwärmen trübt sich die Auflösung ebenfalls und hinterläfst beim Verdampfen eine gelbe, durchsichtige Materie, die mit kaltem Wasser wieder eine klare Auflösung bildet. Diese wässerige Auflösung enthält fast nur einen eigenthümlichen Stoff, welchen wir *Myrrhoidin* nennen.

Die harzartige Materie enthält eine gewisse Menge Wasser im Hydratzustande; sie ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, behält, auch nach langem Waschen, den scharfen und bittern Geschmack des Myrrhoids und ist in

Digitized by

5 Th. absolutem Alkohol löslich. Die alkoholische Auflösung trübt sich nicht mit Wasser, bleibt beim Verdampfen durchsichtig, scheidet aber dabei ölartige Tröpfchen auf der Oberfläche ab, die ein harzartiges Ansehen erhalten, wenn man sie weiter eintrocknet. Das Myrrhoidharz ist nicht löslich in Aether.

Das gepulverte Myrrhoid wurde dreimal mit Alkohol ausgekocht; das Filtrat setzte beim Erkalten nichts ab und hinterliefs beim Verdampfen eine gelbe, durchsichtige, sehr scharfe und bittere Materie von Terpentinconsistenz, die an einer Kerzenflamme schmolz, ohne sich zu entzünden. Sie ist ohne Rückstand in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es ist diefs dieselbe Materie, die wir Myrrhoidin genannt haben.

Der von dem Alkohol nicht gelöste Antheil des Myrrhoids wurde mit Wasser gekocht und die abgegossene, verdünnte Flüssigkeit verdampft; es blieb ein fade, wie Gummi schmeckender Rückstand, der mit Wasser einen etwas weniger consistenten Schleim als arabisches Gummi bildete.

Behandelt man das Myrrhoid direct mit kochendem absoluten Alkohol, so dafs alles darin lösliche ausgezogen wird, so erhält man 10 pCt. Myrrhoidin; das übrige ist Gummi. Läfst man dagegen den Alkohol nur auf den in kaltem Wasser löslichen Antheil des Myrrhoids einwirken, so erhält man nur 7 pCt., wornach also 3 pCt. durch das Wasser entzogen worden sind. Es folgt hieraus, dafs der Rückstand der wässrigen Auflösung des Myrrhoids aus 7 Th. Myrrhoidin und 93 Th. Gummi besteht, während das Myrrhoid im normalen Zustande

10 Th. Myrrhoidin, ohngefähr
88 „ Gummi und
2 „ Traganthstoff oder fremde Materie

enthält.

Behandelt man gepulvertes Myrrhoid mit Aether und läfst den Auszug verdampfen, so erhält man eine ölartige Materie, welche Papier bleibend befleckt, wie ein fettes Oel. Diese Materie ist indessen weder ein Harz, noch ein Oel, sondern Myrrhoidin. Sie löst sich nämlich klar in Wasser auf, ebenso in Alkohol; die letztere Auflösung wird durch Wasserzusatz nicht getrübt.

Myrrhoidin. Es hat das Ansehen des arabischen Gummi's, schmeckt bitter und scharf, löst sich ebenso leicht in Wasser, als das reinste Gummi. Es ist ferner sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt leicht; auf geleimtem Papier bildet es einen glänzenden Firnifs. In Terpentinöl ist es leicht löslich, dagegen geht es mit Olivenöl keine Verbindung ein.

Die wässerige Auflösung des Myrrhoidins verändert Pflanzenfarben nicht; es wird durch Metalloxydsalze nicht gefällt; mit Gallustinktur, so wie mit einer Auflösung von reinem Gerbstoff, bildet sie einen weifsen, in Alkohol löslichen Niederschlag. In Kali oder Ammoniak ist es völlig löslich; die mit Salpetersäure gesättigte Auflösung wird grün, durchsichtig.

Salzsäure färbt sich damit nach und nach braun, unter Entwickelung eines eigenthümlichen aromatischen Geruchs; Wasser schlägt aus dieser Auflösung das Myrrhoidin in Gestalt klebriger Fäden nieder. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag schmeckt noch bitter und scharf, seine Löslichkeit in Wasser ist aber beträchtlich vermindert; er löst sich in absolutem Alkohol, welche Auflösung dann durch Wasser getrübt wird.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Myrrhoidin ohne Entwickelung von schwefliger Säure; diese Auflösung hat dieselbe Farbe wie peruvianischer Balsam. Beim Ver-

Digitized by Google

dünnen mit Wasser setzen sich sehr lichte, schmutzig-weifse Flocken ab.

Salpetersäure löst das Myrrhoidin in der Kälte ohne Entbindung von Stickoxydgas. Die schwach gelb gefärbte Auflösung trübt sich bei Zusatz von wenig Wasser und wird bei weiterem Verdünnen wieder klar.

(Journ. de pharm. T. XXVI. p. 501.)

Ueber Alkoholgehalt der Weine;

von *Christison*.

Ueber den Alkoholgehalt der Weine sind von verschiedenen Chemikern auch verschiedene Angaben vorhanden. Der Verfasser wurde zu diesen Untersuchungen durch die Nothwendigkeit veranlafst, in der er sich befand, Versuche anzustellen zur Bestimmung des in verschiedenen Weinen des Handels enthaltenen Alkohols, und über die Umstände, welche in dieser Hinsicht eine Verschiedenheit bedingen. Die gegenwärtige Notiz enthält eine kurze Angabe einiger der erhaltenen Resultate. Seine analytische Methode war die Destillation, welche so geleitet wurde, dafs fast aller Weingeist und alles Wasser überdestillirt wurden, ohne Spuren von Empyreuma und ohne einen gröfseren Verlust als 2—6 Gram auf 2,000. Aus der Quantität und dem spec. Gewicht des Weingeistes wurde das Gewicht von absolutem Alkohol von 796,0 spec. Gew., und das Volum von rectificirtem Weingeist von 920 spec. Gew., nach den Richter'schen Tafeln, welche auf die von Gilpin basirt sind, berechnet. Der Verfasser wurde zu dem allgemeinen Schlufs geführt, dafs der Alkoholgehalt gewisser Weine von einigen Experi-

Digitized by Google

mentatoren zu hoch angenommen sey; er giebt die folgende Tabelle als das Resultat seiner Untersuchung einer gewissen Anzahl von Weinen. Die erste Columne giebt das Verhältnifs von absolutem Alkohol in 100 Gewichtstheilen Wein an, die zweite aber das Verhältnifs von rectificirtem Weingeist in Volumprocenten.

Porto, schwacher	14,07	—	30,56
„ Mittel von 7 Weinen	16,20	—	33,91
„ starker	17,10	—	37,27
„ weifser	14,07	—	31,31
Sherry, schwacher	13,98	—	30,84
„ Mittel von 13 Weinen, mit Ausnahme solcher, die lange in Kellern waren	15,37	—	33,59
„ starker	16,17	—	35,12
„ Mittel von 9, lange in ostindischen Kellern aufbewahrten Weinen	14,72	—	32,30
Madre da Xéres	16,90	—	37,06
Madeira, lange in ostind. Kellern aufbewahrt } stark	14,09	—	30,80
} schwach	16,90	—	36,18
Ténériffa, lange in Calcutta eingekellert	13,64	—	30,21
Cercial	15,45	—	33,65
Lissonne sec	16,14	—	34,71
Shiraz	12,95	—	28,30
Amontillado	12,63	—	27,60
Claret, 1811	7,72	—	16,95
Chateau-Latour, 1815	7,78	—	17,06
Rosan, 1825	7,61	—	16,74
Claret ordin., beste Sorte, gewöhnl. Wein	8,99	—	18,96
Rivesaltes	9,31	—	22,35
Malmsey	12,86	—	28,37
Rüdesheimer, beste Sorte	8,40	—	18,44
„ gew. Sorte	6,90	—	15,19

Digitized by Google

Hambacher, beste Sorte	7,35	—	16,15
Ale de Gile, von Edinburg, vor dem Abziehen in Bouteillen . . .	5,70	—	12,69
„ „ nach zweijährigem Liegen in Bouteillen	6,06	—	13,40
Porter, bester von London, nach viermonatl. Aufbewahren in Bout.	5,36	—	11,61.

Der Verfasser bemerkt noch, aufser den allgemeinen Schlüssen, die man aus dieser Tafel ziehen kann, dafs der Alkoholgehalt von verschiedenen Proben derselben Sorte Wein nicht in der geringsten Beziehung zu ihrem commerziellen Werth stehe und sehr oft von dem differire, welchen ein erfahrener Weinkenner durch Kosten schätze. Er macht darauf einige Bemerkungen hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Aufbewahrungsarten auf den Alkoholgehalt der Weine und namentlich der bei dem Sherry, Madeira und andern befolgten Methode, welche in der langsamen Verdampfung in dem Keller, eine gewisse Zahl von Jahren hindurch besteht, namentlich in den heifsen Klimaten.

Aus den hierüber unternommenen und theilweise schon beendigten Versuchen schliefst Christison, dafs bei einer mäfsigen Anzahl von Jahren das Verhältnifs an Alkohol in dem Wein zunimmt, dafs es aber darauf abnehme, und dafs der Wein bei dem Zeitpunkt, wo er anfängt an Alkohol schwächer zu werden, wahrscheinlich auch aufhört an Bouquet zu gewinnen. Der Zuwachs an Alkohol, welcher zuerst in dem im Keller verdampfenden Weine statt hat, scheint beim ersten Anblick die nach Sömmering's Autorität allgemein angenomme Thatsache zu bestätigen, dafs der Weingeist, in Folge des Durchgangs des Wassers durch Exosmose, stärker wird, wenn er in eine Blase oder in ein mit einer Blase bedecktes Gefäfs eingeschlossen ist. Der

Digitized by

Verfasser konnte indessen bei Wiederholung dieser Versuche nicht dieselben Resultate wie Sömmering erhalten. Der Weingeist wurde, welches seine Stärke auch war, immer schwächer. Er beobachtete gleichzeitig, dafs, wenn eine Alkohol enthaltende Blase unter eine Glocke neben Aetzkalk gebracht wird, der Weingeist langsam zu absolutem Alkohol von 796 spec. Gewicht wird. Er fand ferner, dafs die Blase hierbei nicht wesentlich ist, dafs in einem, rectificirten Weingeist enthaltenden, offenen Gefäfs, das in einen Raum mit Aetzkalk, um das von dem Weingeist abgegebene Wasser aufzunehmen, eingeschlossen ist, der Weingeist in zwei Monaten zu absolutem Alkohol von 796 spec. Gewicht wird. Graham hat kürzlich gezeigt, dafs man unter der Luftpumpe aus Weingeist auch absoluten Alkohol gewinnen kann. Gleichwohl ist der leere Raum, theoretisch wie thatsächlich, nicht zur Umwandlung nothwendig; er beschleunigt sie nur. Das neue Verfahren ist im Grofsen bestimmt anwendbar, um zu allen Zeiten absoluten Alkohol darzustellen.

(L'Institt. 8 Année Nro. 326. 1840. S. 112.)

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Verhalten der Metalle und einiger Verbindungen derselben zum Ammoniak bei höherer Temperatur;

von *A. Schroetter*, Professor der Chemie und Physik am Joanneum zu Grätz.

(Hierzu die Tafel.)

Bekanntlich hat zuerst Thénard*) die merkwürdige Veränderung beobachtet, welche einige Metalle erleiden, wenn sie längere Zeit in Ammoniakgas erhitzt werden. Thénard fand hierbei, dafs die von ihm in Drahtform angewandten Metalle nur eine sehr unbedeutende, wahrscheinlich von zufälligen Umständen herrührende Gewichtsveränderung erleiden, und dafs in dem aus dem Ammoniak entstandenen Gasgemenge der Wasserstoff und Stickstoff dem Volumen nach im Verhältnifs wie 3 : 1, also wie im Ammoniak selbst stehen. Hieraus schlofs er, dafs sich bei diesem Prozesse kein Stoff mit den Metallen verbinde, und dafs daher die verschiedene Beschaffenheit derselben, vor und nach dem

*) Annales de Chimie. Januar 1823. S. 61. — Journal für Chemie und Physik von Schweigger. Bd. VII. S. 299. — Gilbert's Annalen Bd. XLVI. S. 267.

Digitized by Google

Versuche, einer blofsen Veränderung in der Lage der Atome — wie sie allenfalls beim Härten des Stahles eintritt — zuzuschreiben sey. Indefs waren durch die Versuche Thénard's keineswegs alle diese Erscheinung begleitenden Umstände hinreichend aufgeklärt, weswegen später von Fussinieri, Savart, Despretz und in neuester Zeit von Pfaff*) über diesen interessanten Gegenstand aufs neue Versuche angestellt wurden, die, sonderbarer Weise, gerade zu dem entgegengesetzten Schlufs führten, nämlich dafs jene Veränderung der Metalle wirklich von einer chemischen Verbindung derselben mit dem Stickstoffe des Ammoniak's herrühre. Ueber den Werth der Versuche dieser Gelehrten hat Berzelius**) bereits ausführlich seine Meinung ausgesprochen, und es ist gewifs, dafs dieselben keineswegs zur Erledigung des in Frage stehenden Gegenstandes genügen, da sich daraus weder mit Sicherheit ergiebt ob eine chemische Verbindung der Metalle mit einem oder beiden Bestandtheilen des Ammoniak's statt findet oder nicht, noch, wenn letzteres der Fall ist, warum die Wärme allein nicht genügt, die Veränderung, welche sie erleiden, herbeizuführen, und warum die verschiedenen Metalle mit so ungleicher Kraft zerlegend auf das Ammoniak wirken. Da es mir von Wichtigkeit für die Theorie zu seyn schien, wenigstens über den ersten Theil der Frage ins Reine zu kommen, so nahm ich die Versuche hierüber aufs neue vor, und zwar nur in der Absicht, auszumitteln, ob die Metalle unter obigen Umständen chemische Verbindungen mit den Bestandtheilen des Ammoniaks eingehen oder nicht. Ich untersuchte daher sowohl die veränderten Metalle, als das sich dabei durch die

*) Poggendorff's Annalen Bd. XLII. S. 164.

**) Dessen Jahresberichte IV. 1825. S. 122. IX. 1830. S. 180. X. 1831. S. 86. XIV. 1835. S. 126. XVIII. 1839. S. 126., und dessen Lehrbuch 4te Aufl. 2r Bd. S. 334. d. deutsch. Uebers.

Digitized by Google

Zersetzung des Ammoniak's entwickelnde Gasgemenge, wodurch ich meinen Untersuchungen hinreichende Sicherheit zu geben hoffen durfte, da die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Resultate sich nothwendig controliren mufsten.

Im Verlaufe dieser Arbeiten bin ich veranlafst worden, auch mehrere Verbindungen der Metalle der Einwirkung des Ammoniak's auszusetzen, und zwar insbesondere ihre Oxyde und Chloride, wodurch ich eine Reihe nicht uninteressanter Stickstoffverbindungen derselben erhielt, deren Zusammensetzung auszumitteln oft mit einigen Schwierigkeiten verbunden war. Da es mir nicht immer gleich gelang dieselben zu überwinden, so wurde ich dadurch öfter genöthigt, bei den folgenden Mittheilungen von der natürlichen Ordnung abzuweichen und Zusammengehöriges getrennt zu behandeln, das man um so eher entschuldigen wird, da, wie ich hoffe, die Deutlichkeit darunter nicht gelitten haben dürfte. Dem Gange meiner Untersuchungen gemäfs werde ich nun zuerst von dem Verha en des Kupfers und einiger seiner Verbindungen zum Amm iak sprechen, und dann ebenso die übrigen Metalle behandeln.

1. *Kupfer und Ammoniak.*

Da ich ausmitteln wollte, ob eine chemische Action zwischen diesen beiden Körpern bei höherer Temperatur eintritt, so liefs ich dieselben unter Umständen auf einander einwirken, welche mir für eine solche als die günstigsten erschienen. Ich wandte daher Kupfer an, das durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhalten wurde, und zwar bei möglichst niedriger Temperatur, um dem Kupfer die gröfste Lockerheit zu geben. Nachdem die Reduction des Metalles vollständig erfolgt war, liefs ich wohl getrocknetes Ammoniakgas so lange über dasselbe gehen, bis alle anderen Gase aus dem Apparate verdrängt

waren; dann erst wurde es erhitzt, und zwar nur so stark, als eben nothwendig war, um das Ammoniakgas zu zerlegen. Das Gasgemenge wurde erst, nachdem die Operation längere Zeit gedauert hatte, in einem Gasometer aufgefangen. Das bei diesem und allen folgenden Versuchen gebrauchte Ammoniak wurde durch Erwärmung eines möglichst concentrirten Salmiakgeistes erhalten. Ich zog dieſs der unmittelbaren Bereitung desselben aus Salmiak und Kalkhydrat vor, theils weil man auf diese Art das Gas reiner erhält, theils auch weil man die Entwickelung desselben vollkommner in seiner Macht hat.

Die Untersuchung des durch die Zerlegung des Ammoniak's erhaltenen Gasgemenges konnte auf zweierlei Art geschehen; entweder durch das Wasserstoffgas-Eudiometer, wie dieſs Thénard und Pfaff gethan haben, oder durch Oxydation des Wasserstoffes mittelst Kupferoxyd. Da es eine durch viele Erfahrungen erwiesene Thatsache ist, daſs man wegen der stets stattfindenden Bildung von Salpetersäure durch das Eudiometer keine genauen Resultate erhält, sondern immer zu wenig Stickstoff findet, was besonders in vorliegendem Falle zu Täuschungen führen kann; so glaubte ich die Methode mit dem Kupferoxyde wählen zu müssen. Zu diesem Behufe lieſs ich das Gas mittelst einer in eine feine Spitze ausgezogenen Röhre zuerst durch Schwefelsäure streichen, um es von einer sehr geringen Menge Thiertheer zu befreien, die demselben sehr hartnäckig anhängt, dann ging es noch über Chlorcalcium in die mit Kupferoxyd gefüllte, etwa 3 Fuſs lange, gehörig stark erhitzte Glasröhre. Das gebildete Wasser wurde, wie bei den organischen Analysen, bestimmt und das Gas über einer concentrirten Kochsalzlauge aufgefangen. Der ganze Apparat wurde, zur Vertreibung der atmosphärischen Luft, mit Kohlensäure ge-

Digitized by Google

füllt*). Drei nach einander angestellte Versuche gaben,

*) Da der zu diesem Behufe eingerichtete Apparat sehr bequem zu gebrauchen ist, und mit geringen Abänderungen in allen Fällen Anwendung findet, wo es sich um Untersuchung gasförmiger Stickstoffverbindungen handelt; so wird es vielleicht nicht unpassend seyn, über denselben hier noch einiges zu bemerken.

In der Zeichnung (*Fig.* I.) ist *a* der Gasometer, welcher das zu untersuchende Gas enthält, *b* die Flasche, aus welcher die Kohlensäure entwickelt wird, *c* diejenige, welche die Schwefelsäure enthält. *d* ist eine gehörig lange Chlorcalciumröhre, *e* die das Kupferoxyd enthaltende Verbrennungsröhre. *f* ist die gewogene Chlorcalciumröhre und *g* eine dieser ähnliche, welche nur dazu bestimmt ist, zu verhindern, dafs die erstere während der Operation von Aufsen Feuchtigkeit anzieht. Beim Beginne der Untersuchung wird an die Verbrennungsröhre eine Röhre, deren Ende unter Wasser geleitet wird, angesteckt und zuerst aus dem Gasometer etwas Gas gelassen, um die atmosphärische Luft aus der Röhre *h*, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist und bis an den Boden der Flasche reicht, zu vertreiben. Dann wird Kohlensäure entwickelt und der Hahn *k* erst geöffnet, wenn beim Sicherheitstrichter bereits durch einige Zeit Kohlensäure entwichen ist. Das Ende der Röhre *l* ist ebenfalls in die Schwefelsäure getaucht, um die Flasche, in welcher die Kohlensäure entwickelt wird, immer von den übrigen Theilen des Apparates abgesperrt zu erhalten. Nun erhitzt man die Verbrennungsröhre bis zum Glühen und leitet so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis eine Probe derselben fast ganz von Aetzkali absorbirt wird. Ist dieſs der Fall, so entfernt man die anfangs vorgelegte Röhre, ersetzt sie durch die Röhre *f* und legt einen Recipienten vor. Dann schliefst man den Hahn *k*, öffnet aber dafür den Hahn am Gasometer, jedoch nur so weit, dafs das Gas langsam in die Verbrennungsröhre gelangt. Nachdem dieſs etwa mit 450 Cub. Centim geschehen ist, schliefst man den Hahn des Gasometers und läfst wieder Kohlensäure in den Apparat treten, bis derselbe damit angefüllt ist. Hat man die Chlorcalciumröhre entfernt und gewogen, so kann man sie durch eine neue ersetzen, und so, ohne etwas an dem Apparate zu ändern, den Versuch wiederholen. Da es sehr schwer hält, alle atmosphärische Luft vollständig aus dem Apparat zu verdrängen, so ist es, bevor man das zu untersuchende Gas aus dem Gasometer treten läfst, nothwendig, zu bestimmen, wie viel davon zurückblieb. Dieselbe Bestimmung ist auch nach dem Versuch zu machen. Hierdurch wird man in den Stand gesetzt, die Menge des Stickstoffs der Wahrheit sehr nahe zu bringen.

Digitized by Google

nachdem alle Correctionen gemacht waren, folgende Resultate:

Wasserstoff	37,439;	37,439;	37,439
Stickstoff	178,660;	179,600;	179,945.

Beide Stoffe stehen also nahe in demselben Verhältnisse wie im Ammoniak, in welchem auf 37,439 Wasserstoff 177,036 Stickstoff kommen.

Bei diesen Versuchen ist die Menge des Stickstoffs überall etwas gröfser, als sie vermöge der Zusammensetzung des Ammoniaks seyn sollte. In einigen anderen Fällen erhielt ich davon noch mehr, was aber sehr erklärbar ist, da sich, wie man sieht, alle Umstände vereinigen, die Menge dieses Körpers zu vermehren. Auch reicht eine geringe Quantität Wasserstoff, welche der Oxydation entgangen ist, hin, das Volumen des Stickgases sehr zu vergröfsern, und es wurde daher nicht unterlassen, dasselbe darauf zu prüfen.

Um ganz sicher zu seyn, dafs die oben gefundene grössere Menge des Stickstoffs nur in der Methode der Untersuchung ihren Grund habe, zerlegte ich Ammoniakgas, indem ich es durch eine glühende Porzellanröhre leitete, in welcher nichts anderes als Porzellanstücke enthalten waren. Ich erhielt auf diese Weise:

Stickstoff	177,96;	180,120
Wasserstoff	37,439;	37,439,

also fast eben so viel mehr Stickstoff, als im vorigen Falle.

Diese Versuche beweisen hinreichend, dafs durch die Einwirkung des Kupfers das Verhältnifs der Bestandtheile des Ammoniaks nicht geändert wurde, dafs sich also das Kupfer weder mit dem Wasserstoff, noch mit dem Stickstoff desselben verbunden haben konnte. Wollte man also dennoch die Veränderung des Metalles aus einer chemischen Verbindung, die es eingeht, erklären, so bliebe nichts übrig als anzunehmen, dafs dieſs mit dem Ammoniak selbst ge-

Digitized by Google

schehe. Diefs ist aber an sich ganz unwahrscheinlich und wird auch durch alle folgenden Versuche widerlegt. Um nämlich die chemische Beschaffenheit des veränderten Kupfers zu prüfen, wurden 2,212 Gramm desselben in Salpetersäure gelöst, und das durch Abdampfen der Lösung erhaltene salpetersaure Kupferoxyd durch Erhitzung in Kupferoxyd verwandelt. Dieses wog 2,7642 Gr., welchen 2,2066 Kupfer entsprechen. Der Gewichtsunterschied des genommenen und wieder erhaltenen Kupfers beträgt also nur 0,0054, was so wenig ist, dafs es wohl auf den bei ähnlichen Arbeiten fast unvermeidlichen Verlust gerechnet werde darf. Bei Anwendung von Kupferblech, welches durch diese Einwirkung ganz spröde und an der Oberfläche krystallinisch geworden war, betrug diese Differenz nur 0,003 Gr. Hiermit ist auch die von Thénard angeführte Beobachtung in Uebereinstimmung.

Bei einigen Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, ergab sich keine Gewichtsveränderung, bei andern eine bis zu 0,0015 gehende Gewichtszunahme, und bei noch andern eine bis 0,003 Gr. steigende Gewichtsabnahme des Kupfers, das bei allen Versuchen 10 Gramme betrug, woraus man sieht, dafs die Gewichtsveränderung eine nur von zufälligen Umständen herrührende ist. Kupfer, welches in Ammoniakgas längere Zeit im Flufs erhalten wurde, zeigte zwar einen Gewichtsverlust von 0,46 pCt.; an dem Porzellanschiffchen aber, in welchem es sich befand, konnte man deutlich kleine Kupferkügelchen bemerken, die hinreichen, diesen Verlust zu erklären. Das Kupfer hatte sich aber hierbei in seinen physikalischen Eigenschaften nicht im mindesten verändert.

So bestimmt nun auch aus diesen Versuchen in Uebereinstimmung mit denen von Thénard hervorgeht, dafs sich das Kupfer weder mit einem der beiden Bestandtheile des Ammoniaks, noch mit diesem selbst verbindet, so wäre es

Digitized by Google

dennoch voreilig, aus denselben den Schluſs zu ziehen, daſs überhaupt zwischen dem Stickstoffe und den Metallen keine Verbindungen stattfinden. Wenn man bedenkt, wie fest die Verbindungen des Stickstoffes mit dem elektropositiven Kalium und Natrium sind, und wie lose die mit dem negativen Chlor und Jod, so kann man gar nicht zweifeln, daſs diese Extreme durch Mittelglieder verbunden sind, welche nur von den Metallen und Metalloiden gebildet werden können, wie dieſs auch wirklich bei dem Kohlenstoffe, Wasserstoffe und Sauerstoffe der Fall ist. Hieraus geht aber auch hervor, daſs die Verbindungen des Stickstoffes mit den elektronegativen Metallen keine sehr festen seyn werden, und daſs man sie, wenn sie existiren, nur unter den günstigsten Umständen hervorzubringen im Stande seyn wird. Diese und ähnliche Betrachtungen veranlaſsten mich zuerst, das Verhalten des Ammoniaks zum Kupferoxyde zu prüfen.

2. *Kupferoxyd und Ammoniak.*

Um das gegenseitige Verhalten dieser beiden Körper bei höherer Temperatur zu beobachten wurde gut getrocknetes Ammoniakgas über Kupferoxyd geleitet, das sich in einer etwa 3 Fuſs langen Glasröhre befand, die mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand. Da ich vor Allem den Einfluſs der Temperatur kennen lernen wollte, der mir in diesem Falle von groſser Wichtigkeit zu seyn schien, so erhitzte ich, nachdem die atmosphärische Luft durch das Ammoniak verdrängt war, den vorderen Theil der Röhre, wo das Gas eintrat, nur sehr gelinde; noch vor dem Glühen fand Wasserbildung und Entwickelung von Stickgas statt, ohne daſs eine Reduction des Kupferoxydes bemerkbar gewesen wäre. Als ich den hinteren Theil der Röhre stärker erhitzte, trat die Reduction ein und nun erfolgte starke Wasserbildung und Stickgasentwickelung. Nach-

Digitized by Google

dem der Apparat bei fortgesetztem Hindurchleiten von Ammoniak erkaltet war, zeigte sich, dafs an dem am schwächsten erhitzten Theile der Röhre das Kupferoxyd theilweise in ein grünes Pulver verwandelt war, während sich an dem stärker erhitzten nur reducirtes Kupfer befand. Als ich das grüne Pulver in einer Röhre über der Weingeistlampe erhitzte, trat noch vor der Glühhitze eine schöne Feuererscheinung ein, wobei sich dasselbe unter rascher Entwickelung von Stickgas wieder in metallisches Kupfer verwandelte. Alles dieses deutet darauf hin, dafs das grüne Pulver eine Verbindung von Stickstoff mit Kupfer ist, und da diefs die folgenden Untersuchungen auch bestätigen, so wollen wir dasselbe schon jetzt immer Stickstoffkupfer nennen.

Wie man sieht, ist der hier beschriebene Versuch ganz derselbe, den Berzelius, veranlafst durch die Versuche Savart's, anstellte und dessen er in seinem Jahresberichte (IX. 1830. S. 131) mit folgenden Worten erwähnt: „Sa„vart's Versuche veranlafsten mich, Kupferoxyd durch Am„moniak bei gelinder Hitze zu zersetzen, um zu sehen, ob „sich vielleicht Kupfer und Stickstoff im Statu nascenti mit „einander vereinigen; allein das erhaltene Kupfer hatte alle „Eigenschaften des reinen, und genau das Gewicht, welches „dem angewandten Oxyde entsprach". Ich gestehe, dafs wenn ich diese Stelle gekannt hätte, als ich meine Versuche über diesen Gegenstand anfing, es mir schwerlich in den Sinn gekommen wäre, den vorher beschriebenen Versuch anzustellen, indem die Autorität dieses berühmten Beobachters mich sicher abgehalten hätte, auf dem von ihm bereits betretenen Wege noch etwas zu suchen. Der oben angegebene Versuch von Berzelius stimmt übrigens ganz mit dem meinen überein, nur stellt derselbe die zweite Periode des Processes dar, welche eintritt, wenn die Temperatur über 300° erhöht wird. Die Menge des reducirten Kupfers fand

Digitized by Google

ich ebenfalls immer genau der des angewandten Oxydes entsprechend, was auch ein Beweis gegen das Vorhandenseyn irgend einer chemischen Verbindung ist.

Ehe ich von der Zusammensetzung und Bereitung des Stickstoffkupfers spreche, will ich die wichtigsten Eigenschaften desselben, in soweit sie mir bis jetzt bekannt sind, anführen, weil sich dann jene leichter erläutern lassen werden.

Das Stickstoffkupfer ist ein ziemlich schwarzes, zartes Pulver, das bei einer Temperatur von etwa 300° unter Entwickelung eines schönen rothen Lichtes in Kupfer und Stickstoff zerfällt, dem Stickstoffoxydgas beigemengt ist, wenn die Verbindung noch Kupferoxyd enthält. Dasselbe verhält sich also im Grunde, wie der Jodstickstoff u. s. w., nur mit dem Unterschiede, dafs die Erscheinungen, welche die Zerlegung begleiten, viel weniger heftig sind, als bei diesem. Die obige Temperatur der Zerlegung gilt jedoch nur, wenn sich das Stickstoffkupfer in atmosphärischer Luft befindet, denn in anderen Gasen, wie in Kohlensäure und in Ammoniakgas ist die Temperatur, bei welcher es zerlegt wird, höher, in Sauerstoff niedriger, als in atmosphärischer Luft. Durch Druck, Stofs oder Reibung erfolgt keine Zerlegung.

Dieses Verhalten des Stickstoffkupfers zeigt wieder, wie unwahrscheinlich es ist, dafs sich das Kupfer, wenn es in einer Atmosphäre von Ammoniak stark erhitzt wird, mit dem Stickstoff desselben verbinde.

Die Säuren wirken zerlegend, wie die Wärme, auf das Stickstoffkupfer. Bringt man z. B. Schwefelsäure mit demselben zusammen, so findet eine heftige Entwickelung von Stickgas statt, während das Kupfer metallisch zurückbleibt. Ebenso wirken die übrigen Säuren, nur ist die Reaction bei denjenigen, welche das Kupfer auflösen, wie bei der Salpetersäure, noch viel heftiger. Je verdünnter die Säuren sind, desto schwächer ist ihre Einwirkung.

Digitized by Google

Wird das Stickstoffkupfer in trockenes Chlorwasserstoffgas gebracht, so erhitzt es sich stark und es bildet sich Kupferchlorid und Chlorammonium. In Chlorgas verhält es sich ebenso, nur dafs der Stickstoff entweicht.

Bei Ammoniak erfolgt keine Gasentwickelung, dasselbe färbt sich indefs nach und nach blau.

Die Bildung des Stickstoffkupfers findet schon lange vor der Siedhitze des Leinöls und zwar bei 250° C. statt, während die Reduction des Kupferoxydes durch Wasserstoffgas erst bei der Siedhitze selbst eintritt, wovon ich mich mehrmal überzeugte. Der gröfsere oder geringere Grad der Vertheilung, in welchem man das Kupferoxyd anwendet, hat aber, wie zu erwarten war, sowohl auf die Temperatur der Reduction desselben durch Wasserstoffgas, als auf die Leichtigkeit seiner Umwandlung in den neuen Körper einen wesentlichen Einfluss. Viel später und nur sehr unvollkommen erfolgt diese bei Anwendung eines durch starkes Erhitzen des salpetersauren Salzes erhaltenen Kupferoxydes, weswegen ich immer ein durch Fällung einer heifsen Lösung des salpetersauren Kupfersalzes mit Aetzkali und nachheriges Kochen derselben bereitetes Kupferoxyd wählte. Trotz dieser Vorsichtmafsregel bleibt es dennoch sehr schwer, ein von Kupferoxyd ganz freies Stickstoffkupfer zu bereiten. Nachdem nämlich die Einwirkung des Ammoniaks längere Zeit — etwa 8 Stunden — gedauert hat, hört alle Wasserbildung auf und tritt erst wieder ein, wenn das Pulver gut durch einander geschüttelt wird, was gegen das Ende der Operation sogar schon nach etwa drei Stunden wiederholt werden mufs, und nebstdem ist es noch nothwendig, dasselbe einige Mal in der Reibschaale zu reiben. Zur Erzeugung von 20 Gramm Stickstoffkupfer ist die Einwirkung des Ammoniaks durch 120 Stunden erforderlich. Wendet man statt Kupferoxyd das Hydrat oder das kohlensaure Salz desselben an,

Digitized by Google

so erwärmen sie sich schon bei der Berührung mit dem Ammoniak und das Hydratwasser entweicht; steigert man die Temperatur des Oelbades aber rasch, so erfolgt bei 210° eine sehr heftige Einwirkung des Ammoniaks, wodurch die Temperatur einen Grad erreicht, bei welchem das sich bildende Stickstoffkupfer sogleich wieder zerlegt wird. Es entwickeln sich dabei tumultuarisch sowohl Wasserdämpfe als Stickgas, das meistens von Stickstoffoxydgas begleitet ist, während ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul zurückbleibt. Steigert man indefs die Temperatur langsam, bis bei 180° kein Wasser mehr entweicht, so kann man dann, ohne mehr eine heftige Zerlegung befürchten zu dürfen, die Temperatur so weit steigern, als es das Leinöl gestattet. Die Anwendung des Hydrats hat daher keinen besonderen Vortheil, obwohl die Zerlegung, wahrscheinlich wegen gröfserer Lockerheit des bereits in einer Atmosphäre von Ammoniak gebildeten Oxydes, leichter vor sich zu gehen scheint. Eine bequemere Bereitungsart des Stickstoffkupfers, als die hier angegebene zu finden, ist mir bisher nicht gelungen, obwohl ich verschiedene Kupferammoniaksalze zu diesem Behufe der Einwirkung des Ammoniaks aussetzte; wo eine Zerlegung stattfindet, geschieht sie mit solcher Heftigkeit, dafs sich auch das Stickstoffkupfer zerlegt und die Apparate zertrümmert werden. Insbesondere ist diefs bei den salpetersauren Ammoniaksalzen der Fall, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die Analyse dieses interessanten Körpers bot manche Schwierigkeit dar. Vor Allem war es nicht leicht auszumitteln, ob derselbe nebst dem Stickstoffe nicht auch noch Wasserstoff enthalte, da dieser ebenso gut von dem aus der Luft absorbirten Wasser, als von dem Ammoniak herrühren konnte, mit welchem das Stickstoffkupfer ganz imprägnirt ist. Ihn von diesen beiden Körpern zu befreien, ist aber sehr schwer,

Digitized by Google

vielleicht ganz unmöglich, denn wurde diese Substanz, mit Kupferoxyd und Glaspulver innig gemengt, wie eine organische Substanz verbrannt, so entwickelte sich immer Wasser, wenn die Austrocknung auch noch so sorgfältig und bei möglichst hoher Temperatur vorgenommen war. Eine auf diese Art getrocknete Substanz zeigte aber bei stärkerer Erhitzung immer wieder Spuren von Ammoniak, und da bei Gegenwart von atmosphärischer Luft die Temperatur nicht weit genug — etwa bis zur Siedhitze des Leinöls — gesteigert werden durfte, indem hierbei schon die Zerlegung erfolgte, so blieb nichts anderes übrig, als selbe in eine Atmosphäre von Kohlensäure zu bringen, in welcher sie, ohne zerlegt zu werden, diese Temperatur erträgt, und durch öftere Erneuerung derselben mittelst der Luftpumpe sowohl das Wasser, als das Ammoniak, in soweit diefs angeht, zu entfernen *).

In der Verbrennungsröhre befand sich zuerst kohlensaures Bleioxyd, dann die mit Glaspulver und Kupferoxyd innig gemengte Substanz, dann metallisches Kupfer. Nachdem die Austrocknung vollendet war, wurde die Verbrennungsröhre herabgenommen, sogleich eine gewogene Chlorcalciumröhre angesteckt und nun wie bei einer organischen Analyse einer stickstoffhaltigen Substanz verfahren.

---

*) Der Apparat, dessen ich mich hierzu bediente, ist in Fig. 2 dargestellt. *a* ist die im Oelbade befindliche Verbrennungsröhre, *b* eine Chlorcalciumröhre, *c* eine Röhre, die zweifach kohlensaures Natron enthält und *d* das damit verbundene, etwa 30 Zoll lange Barometerrohr, das in Quecksilber taucht. Zuerst pumpt man die Luft aus, wodurch das Quecksilber bis nahe zur Barometerhöhe in der Röhre *d* emporsteigt, dann schliefst man den Hahn *f* und erwärmt die Röhre *c*. Hierdurch entwickelt sich Kohlensäure und man sieht aus dem Sinken des Quecksilbers, wann der Apparat damit gefüllt ist. Nun hört man mit der Erwärmung auf und pumpt wieder die Luft aus. Nach Erwärmung des Oelbades fährt man so lange mit dieser Operation fort, bis man die Austrocknung bewirkt hat.

Digitized by Google

Ich erhielt auf diese Weise bei drei Analysen, die mit etwa 3 Grm. der Substanz angestellt wurden, folgende auf 100 Th. reducirte Resultate:

	I.		II.		III.
Wasserstoff . . .	0,105	—	0,117	—	0,133
Stickstoff	7,139	—	7,087	—	7,200.

Bei der Analyse Nro. 3. wurde die oben beschriebene Austrocknung nicht vorgenommen, sondern nur bis 200° C. erwärmt und wie gewöhnlich verfahren.

Eine Bestimmung des Stickstoffes, wo dieser nur allein berücksichtigt und die Luftpumpe angewendet wurde, gab davon 7,0413.

Zur Ausmittlung des Kupfergehaltes wurde die wohlgetrocknete Verbindung in Salpetersäure gelöst und das salpetersaure Salz durch vorsichtiges Erhitzen in Kupferoxyd verwandelt. Zwei Bestimmungen gaben in 100 Theilen:

Kupferoxyd	113,9775
„	113,9300
also im Mittel	113,0537 Kupferoxyd,

welchem 90,965 Kupfer entsprechen.

Fasst man die vorigen Resultate zusammen, indem man das Mittel aus der ersten und zweiten Bestimmung des Wasserstoffes nimmt und den Stickstoffgehalt nach der letzten Bestimmung beibehält, so hat man:

Kupfer	90,9650
Stickstoff	7,0413
Wasserstoff	0,1110
	98,1173.

Die von 100 fehlenden 1,8827 sind wahrscheinlich zum größten Theil Sauerstoff, der noch in der Verbindung enthalten war. Was nun den Wasserstoff betrifft, so glaube ich, aus dieser Analyse den Schluss ziehen zu dürfen, dass derselbe nicht in die Verbindung gehört, ich bin vielmehr

Digitized by Google

überzeugt, dafs er von der geringen Menge Ammoniak herrührt, die, wie schon bemerkt wurde, von dem höchst lockeren Körper so fest gehalten wird, dafs es fast unmöglich ist, ihn vollständig davon zu befreien. Schon die geringe Menge des Wasserstoffes macht dieſs wahrscheinlich, folgende Thatsachen lassen aber gar keinen Zweifel darüber übrig. Erhält man nämlich die Verbindung längere Zeit bei einer Temperatur, welche der sehr nahe kommt, bei der sie sich zerlegt, so bemerkt man an der Bläuung des rothen Lacmuspapiers dennoch eine schwache Ammoniakentwickelung, wenn man die Verbindung in einer Atmosphäre von Kohlensäure noch weiter erhitzt. Digerirt man dieselbe längere Zeit in verdünnter Essigsäure und wascht sie dann wieder gut aus, so entweicht dennoch beim nachherigen Erwärmen wieder Ammoniak.

Dieſs alles beweist deutlich, wie fest das Ammoniak von der Verbindung zurückgehalten wird.

Da nun die 0,111 Wasserstoff zur Ammoniakbildung 0,525 Stickstoff bedürfen, so ist nach diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung des Körpers folgende:

Kupfer	90,9650
Stickstoff	6,5163
Ammoniak	0,6360

oder

Kupfer	90,9650
Stickstoff	6,5163
	97,4713.

Dieſs giebt sehr nahe 3 At. Kupfer auf 1 At. Stickstoff. Berechnet man nach diesem die Zusammensetzung des Körpers, so ergiebt sich:

Kupfer	395,695
Stickstoff	29,506
	425,201

und reducirt man die gefundenen Zahlen auf diese Summe, so hat man:

Kupfer	396,815
Stickstoff	28,386

Die Formel für das Stickstoffkupfer ist also:

$$N Cu_3$$

Obwohl durch diese Untersuchungen, wie ich glaube, die Existenz eines Stickstoffkupfers von obiger Zusammensetzung aufser Zweifel gesetzt ist, so will ich dennoch hier das synthetische Verfahren beschreiben, welches ich noch zur Ausmittelung der Zusammensetzung desselben befolgte, theils weil es die vorigen Resultate vollkommen bestätigt, theils weil es auch sonst nicht ganz ohne Interesse seyn dürfte, die dabei stattfindenden Erscheinungen näher zu verfolgen. Ich bereitete zu diesem Zwecke, ganz so, wie ich es vorher beschrieben habe, Stickstoffkupfer, jedoch mit einer gewogenen Menge von genau getrocknetem Kupferoxyd und bestimmte sowohl die Menge des gebildeten Wassers und des entweichenden Stickgases, als das Gewicht der erhaltenen Verbindung. Hierdurch waren alle Daten, welche zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Körpers führen, gegeben, wie man aus dem Folgenden ersehen wird.

Bei einem Versuche, den ich mit *A* bezeichnen will, wog:

das genommene Kupferoxyd . .	0,8448	oder	495,695
das erhaltene Stickstoffkupfer . .	0,7760	„	455,326
das gebildete Wasser	0,1090	„	63,957
das freigewordene Stickgas . .	0,0309	„	18,000.

Nun ist es klar, dafs in dem Stickstoffkupfer genau eben so viel Kupfer enthalten seyn mufs, als in dem genommenen Kupferoxyde, und dafs das gebildete Wasser seinen Sauerstoff nur von letzterem, seinen Wasserstoff aber von dem Ammoniak nehmen konnte. Wäre daher das ganze Kupferoxyd zerlegt worden, so müfste der Sauerstoffgehalt des

Digitized by Google

gebildeten Wassers genau dem des Kupferoxydes gleich seyn. Ist dieſs aber, wie gewöhnlich, nicht der Fall, so wird der Unterschied beider die Menge des in dem Stickstoffkupfer noch enthaltenen Sauerstoffes geben. Der dem Wasserstoffe zur Ammoniakbildung nothwendige Stickstoff muſs aber immer der Summe des freigewordenen und des an das Kupfer gebundenen Stickstoffes gleich seyn. Da nun der erstere durch den Versuch gegeben ist, so ist auch letzterer dadurch gefunden. Im obigen Falle ist:

$$495{,}695\ Cu\,O = 395{,}695\ Cu + 100\ O;$$

es sind also in den 455,326 Grm. Stickstoffkupfer 395,695 Kupfer vorhanden. Der Ueberschuſs von 59,631 kann nur aus Stickstoff und Sauerstoff bestehen. Da die erhaltenen

$$63{,}957\ H_2O = 7{,}106\ H + 56{,}851\ O$$

und die 56,851 O nur von den 100 O des Kupferoxydes herkommen können; so müssen auch

$$100\ O - 56{,}851\ O = 43{,}149\ O$$

in dem Ueberschusse von 59,631 enthalten seyn. Für den darin befindlichen Stickstoff bleiben somit noch

$$59{,}631 - 43{,}149 = 16{,}482.$$

Nun brauchen aber die 7,106 H zur Ammoniakbildung 33,593 Stickstoff, was sehr nahe das Doppelte von 16,482 ist. Der entwichene Stickstoff beträgt 18,000, was allerdings etwas zu viel ist. Wenn man aber bedenkt, wie schwer es ist, den Apparat ganz von atmosphärischer Luft zu befreien, so wird man diesen geringen Ueberschuſs ganz begreiflich finden. In der That habe ich mich überzeugt, daſs das erhaltene Stickgas etwas Sauerstoff enthielt, indem darin erhitzter Phosphor sich momentan entzündete und eine Gasverminderung hervorbrachte. Die Zusammensetzung des Stickstoffkupfers ist demnach folgende:

Kupfer	395,695
Sauerstoff	43,149
Stickstoff	16,798.

Digitized by Google

Ein zweiter Versuch *B* gab folgende Resultate:

genommenes Kupferoxyd	3,3243
erhaltenes Stickstoffkupfer . . .	2,9590
gebildetes Wasser	0,5765
freigewordener Stickstoff	0,2410.

Dieſs giebt nach der Reduction auf ein Aequivalent Kupferoxyd:

$$\text{Cu O } 495{,}695 = 395{,}695\ \text{Cu} + 100\ \text{O}$$
$$\text{Stickstoffkupfer } 441{,}286 = 395{,}695\ \text{Cu} + 45{,}591\ \text{N und O}$$
$$\text{H}_2\text{O } 85{,}963 = 9{,}592\ \text{H} + 76{,}461\ \text{O}$$
$$\text{N } 24{,}2$$

Der Sauerstoffgehalt der 45,591 beträgt also:

$$100 - 76{,}461 = 23{,}539$$

und der Stiikstoffgehalt ist:

$$45{,}591 - 23{,}539 = 22{,}052.$$

Die 9,502 Wasserstoff bedürfen zur Bildung von Ammoniak 44,92 Stickstoff, was wieder nahe das Doppelte von der vorigen Menge des Stickstoffes ist, und auch gut mit dem direct Gefundenen zusammenstimmt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung der grünen Verbindung:

Kupfer	395,695
Sauerstoff	23,539
Stickstoff	22,460.

Ein dritter Versuch *C* gab:

Kupferoxyd	495,695
Stickstoffkupfer	445,855
Wasser	77,796
Stickstoff	20,560.

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

Kupfer	395,695
Sauerstoff	30,848
Stickstoff	20,450.

Digitized by

Aus diesen Versuchen gehen zwei Thatsachen hervor:

1. Dafs der Sauerstoff der grünen Verbindung keineswegs ein wesentlicher, sondern ein durch unvollkommene Zerlegung des Kupferoxydes herrührender Bestandtheil ist, und

2. dafs die Zerlegung des Kupferoxydes durch das Ammoniak auf die Art erfolgt, dafs die eine Hälfte des durch die Oxydation des Wasserstoffes frei gewordenen Stickstoffes sich mit dem Kupfer verbindet, während die andere Hälfte als Gas entweicht, was sich durch folgendes Schema darstellen läfst:

$$N + N\,Cu_3 \left\{ \begin{matrix} N_2 & H_6 \\ Cu_3 & O_3 \end{matrix} \right\} O_3\ H_6$$

und also genau zu der obigen Formel führt:

Betrachtet man sämmtliche Resultate direct, so ergiebt sich, indem man den Sauerstoff zum Kupfer zieht:

	A.		*B.*		*C.*
Kupferoxyd . .	218,887	—	116,682	—	152,912
Kupfer	224,957	—	302,552	—	273,631
Stickstoff . . .	16,796	—	22,460	—	20,450

und da das Kupferoxyd diesem Körper nur beigemengt ist:

	A.		*B.*		*C.*
Kupfer	224,957	—	302,552	—	273,631
Stickstoff . . .	16,796	—	22,460	—	20,450

oder auf Atome berechnet:

	A.		*B.*		*C.*
Kupfer	395,695	—	395,695	—	395,695
Stickstoff . . .	29,091	—	29,374	—	29,573

was genauer mit dem Obigen zusammenstimmt, als es bei einer derartigen Arbeit zu erwarten war. Ich habe mich in der Folge öfter des hier eingeschlagenen synthetischen Weges zur Ausmittelung der Zusammensetzung der Verbindungen des Stickstoffes mit den übrigen Metallen bedient.

Die theoretischen Betrachtungen, welche sich über einige Beziehungen dieser Stickstoffverbindung zu den übrigen

Digitized by Google

anstellen liefsen, will ich erst am Ende dieser Arbeit folgen lassen, da es vielleicht voreilig erscheinen dürfte, ihnen schon hier einen Platz anzuweisen.

3. *Chromchlorid und Ammoniak.*

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die meisten Metalle, deren Oxyde durch Wasserstoff reducirbar sind, mit dem Stickstoffe Verbindungen eingehen, wenn man diese mit Ammoniak behandelt, dafs diefs aber bei jenen Metallen nicht der Fall ist, deren Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so lag der Gedanke sehr nahe, zu versuchen, ob nicht die Chloride der in die letztere Klasse gehörigen Metalle durch die Einwirkung des Ammoniaks zu analogen Stickstoffverbindungen führen, so dafs, was bei den einen die Oxyde geben, bei den andern nun durch die Chloride erreicht werden könnte. Die Beobachtung Liebig's *), dafs man durch Erhitzung der Verbindung des doppelt chromsauren Chromüberchlorides mit Ammoniak oder des Chromchlorides in Ammoniakgas metallisches Chrom erhält, schien zwar auf den ersten Anblick dieser Ansicht zu widersprechen; allein der Umstand, dafs das nach diesen beiden Methoden erhaltene Metall nach Liebig so sehr verschiedene Eigenschaften zeigt, indem das erstere ein schwarzes, unter dem Polirstahl glänzendes, das andere hingegen ein chocoladebraunes, nicht metallisches Pulver ist, so wie einige theoretische Betrachtungen, bestimmten mich, beide Körper näher zu untersuchen. Zu diesem Behufe mengte ich den braunen Körper, den ich aus gerade vorräthigem Chromchloride bereitet hatte, innig mit sehr lockerem Kupferoxyde, brachte das Gemenge in eine Verbrennungsröhre und fing, nachdem die atmosphärische Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war, dieselbe theilweise zu erhitzen an.

*) Poggend. Annal. Bd. XXI. S. 359.

Bei schwacher Glühhitze trat eine schöne Feuererscheinung ein, die mit einer heftigen Gasentwickelung verbunden war. Das Gas war Stickstoff mit etwas beigemengtem Stickstoffoxydgas.

Dieser Versuch schien mir entschieden zu beweisen, dafs das braune Pulver Stickstoff enthält. Ein anderer Versuch mit Kupferoxyd, bei welchem ich das Stickgas unbeachtet liefs, dafür aber alle Aufmerksamkeit auf die möglichst vollkommene Austrocknung der Substanzen richtete, was hier um so leichter geschehen konnte, da der Anwendung einer höheren Temperatur nichts im Wege stand, zeigte mir, dafs sich kein Wasserstoff in der Verbindung befindet, diese also *Stickstoffchrom* ist.

Es blieb nur noch übrig, das Stickstoffchrom quantitativ zu untersuchen. Dieſs bewerkstelligte ich dadurch, dafs ich die Menge des Chromoxydes bestimmte, die einer gewissen Menge Stickstoffchrom entspricht.

Zu diesem Behufe leitete ich trockenes Sauerstoffgas aus einem Gasometer in eine Röhre mit cylindrischer Erweiterung, in welcher sich eine gewogene Menge des Stickstoffchroms befand. Nachdem der gröfste Theil der atmosphärischen Luft durch das Sauerstoffgas aus derselben verdrängt war, erwärmte ich das Stickstoffchrom, welches sich schon bei 150—200° entzündete und mit schönem rothem Lichte fortbrannte, während sich Stickgas, gemengt mit etwas salpetriger Säure, entwickelte. Durch den Hahn des Gasometers konnte das Zuströmen des Sauerstoffgases so gemäfsigt werden, dafs die Verbrennung langsam genug erfolgte. Sie mufste öfter ganz unterbrochen werden, um nicht durch eine zu grofse Heftigkeit einen Verlust an Oxyd zu erleiden. Anfangs fing bei neuem Hinzulassen von Sauerstoffgas die Verbrennung immer wieder von selbst an, ohne dafs es nothwendig war, auf's Neue zu erhitzen; gegen das

Digitized by Google

Ende der Operation mufste aber lange und stark erhitzt werden, bis das entweichende Gas nicht mehr nach salpetriger Säure roch.

Zwei auf diese Art angestellte Versuche gaben folgende Resultate:

Stickstoffchrom . .	0,5620 Gr.	—	0,6263 Gr.
Chromoxyd	0,6135 „	—	0,6820 „ oder
Stickstoffchrom	56,200	—	56,200
Chromoxyd	61,350	—	61,198

also im Mittel:

Stickstoff	56,200
Chromoxyd	61,274.

Da nun 61,274 Chromoxyd 35,947 Chrom enthalten, so sind in den 56,200 Stickstoffchrom 20,235 Stickstoff enthalten, oder die 56,200 Stickstoffchrom bestehen aus:

Stickstoff	20,253
Chrom	35,947.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$N_5\ Cr_2.$$

Es sind wirklich 5 At. Stickstoff gleich 442,500
2 „ Chrom „ 703,338

was auf obige Zahlen reducirt

Stickstoff	21,700
Chrom	34,500 giebt.

Ich zog die indirecte Bestimmung des Stickstoffes der directen durch Verbrennung mit Kupferoxyd vor, da es mir trotz der Anwendung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln nicht möglich war, hierbei die Bildung von salpetriger Säure gänzlich zu verhindern. Die Hauptquelle der Fehler bei der obigen Analyse ist wieder eine kleine Menge Ammoniak, die der Substanz so hartnäckig anhängt, dafs immer eine Spur von Wasser bei der Verbrennung in Sauerstoffgas erscheint. Das Chromchlorid, welches zur Darstellung des

Digitized by Google

Stickstoffchroms gedient hatte, war sorgfältig bereitet, um es frei von Oxyd zu erhalten, das sich durch starkes Erhitzen desselben an einzelnen Stellen gebildet haben konnte. Zu diesem Zwecke wurde es zuerst im Oelbade und dann in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas so lange erhitzt, bis es wasserfrei war. Es hatte dabei eine schöne pfirsichblüthrothe Farbe und Metallglanz angenommen und sich in schönen Krystallblättchen an den oberen Theil der Röhre als Sublimat angelegt. Bei der Behandlung desselben in Ammoniak war ebenfalls jede Berührung mit Sauerstoff sorgfältig vermieden worden, indem vor der Erhitzung lange genug Ammoniakgas durch den Apparat geleitet wurde, und zwar so lange, bis sich keine Spur Salmiak mehr entwickelte. Um diefs vollständig zu erreichen, war es auch hier nothwendig, die Substanz einige Mal aus der Röhre zu nehmen und gut durchzureiben. Auf diese Weise bereitet, ist das Stickstoffchrom ebenfalls schwarz und hat alle Eigenschaften des nach der andern Methode bereiteten Körpers, der ebenso mit Kupferoxyd verbrennt und dabei Stickgas giebt. Obwohl ich diesen Körper bisher noch nicht quantitativ analysirt habe, so zweifle ich dennoch nicht, dafs er, wie das mittelst des Chlorides erhaltene Stickstoffchrom, zusammengesetzt ist. In der That ist der Prozefs bei Entstehung des Stickstoffchrom's in beiden Fällen derselbe. Wenn sich nämlich bei Anwendung des Chromchlorides 2 Atome Chrom mit 5 At. Stickstoff vereinigen, so werden 6 At. Chlor und 15 At. Wasserstoff frei. Diese geben 3 At. Chlorwasserstoff, die durch den Ueberschufs von Ammoniak Salmiak bilden und 9 At. Wasserstoff entweichen, während bei der Anwendung des $2\,Cr\,O_3 + Cr\,Cl_6$, das man nach Walter auch als $Cr\,O_2 + Cl_1$ betrachten kann, 2 At. Chlorwasserstoff und 4 At. Wasser gebildet, aber 6 At. Wasserstoff und 1 At. Stickstoff frei werden. Die Versuche, welche ich mit dem

bei der Bildung des Stickstoffchromes in beiden Fällen sich entwickelnden Gase angestellt habe, scheinen zwar hiermit hinreichend übereinzustimmen, dennoch aber werde ich nächstens diese Frage durch eine Elementaranalyse zu entscheiden suchen.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber das feste Fett der Muskatbutter;

von *Lyon Playfair*.

Die Muskatbutter ist das durch Auspressen der Nüsse von *Myristica moschata* erhaltene feste Oel. Schrader hat gezeigt, dafs es aus zwei festen und einem flüssigen Fette besteht; diese wurden aber, wenn man die Untersuchung von Pelouze und Boudet ausnimmt, niemals genauer studirt. Diese Chemiker geben an*), dafs der Hauptbestandtheil der Butter *Margarin* sey, es sind indessen zur Bestätigung dieser Ansicht keine Analysen mitgetheilt worden, so dafs sich vermuthen läfst, dafs eine genauere Untersuchung hierüber unterlassen wurde.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig habe ich die nachstehende Arbeit, als einen Theil der in seinem Laboratorium über die fetten Körper ausgeführten Untersuchungen, übernommen.

Digerirt man die Muskatbutter mit Alkohol von gewöhnlicher Stärke, so wird sie zerlegt, indem zwei der Fette, woraus sie besteht, sich auflösen, während das dritte, als in diesem Lösungsmittel nur sehr wenig löslich, gröfstentheils ungelöst zurückbleibt. Das letztere macht den gröfsten Antheil der Muscatbutter aus; seine Untersuchung soll in dem Folgenden mitgetheilt werden.

*) Annalen Bd. XXIX. S. 41.

Das bei der Digestion der Muskatbutter mit Alkohol ungelöst bleibende Fett ist noch sehr unrein und riecht noch stark nach der Butter. Um es rein zu erhalten, löst man es in kochendem Aether, filtrirt heifs und preſst das beim Erkalten sich abscheidende Fett stark zwischen vielfach gelegtem Filtrirpapier. Dieſs wird so lange wiederholt, bis es einen constanten Schmelzpunkt von 31° besitzt. Das so dargestellte Fett ist eine Verbindung einer fetten Säure mit Glyceryloxyd und weicht, so weit ich dieſs ausmitteln vermochte, in seiner Constitution von den bis jetzt beschriebenen Fetten ab. Ich schlage dafür den Namen *Myristin**) (von Myristica) und für die darin enthaltene Säure den Namen *Myristinsäure* vor.

Myristinsäurehydrat.

Erhält man Myristin mit starker Kalilauge im Sieden, so wird es verseift, ohne eine dicke schleimige Masse zu bilden. Die Seife ist in Wasser und Weingeist leicht löslich; sie wird, zur Entfernung von überschüssigem Kali, wiederholt mit Kochsalz ausgesalzen. Löst man sie nun in Wasser und setzt zu der kochenden Auflösung Salzsäure, bis die Flüssigkeit sauer ist, so scheidet sich Myristinsäure als ein farbloses Oel ab, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gesteht. Man schmilzt sie wiederholt mit destillirtem Wasser, bis alle anhängende Salzsäure entfernt ist.

Die so dargestellte Myristinsäure ist schneeweifs, krystallinisch, leicht löslich in heifsem Alkohol (die Auflösung röthet Lacmus), sich beim Erkalten daraus theilweise ab-

---

*) In dem „London and Edinburgh Philosophical Magazine" habe ich diesen Körper, seines seidenartigen Aussehens wegen, *Sericin* genannt. Ich glaubte, dafs die Säure noch in anderen festen Oelen enthalten sey, was nach späteren Untersuchungen nicht der Fall zu seyn scheint; es ist defshalb ein den Ursprung bezeichnender Name vorzuziehen.

Digitized by Google

scheidend. Sie ist ebenfalls leicht löslich in heifsem Aether, aber sehr wenig löslich in kaltem; in Wasser ist sie ganz unlöslich. Wenn sie aus Alkohol krystallisirt ist, so besitzt sie einen starken Seidenglanz. Sie schmilzt bei 49°.

Die wasserfreie Säure besitzt nach den Analysen ihrer Salze folgende Zusammensetzung:

			in 100 Theilen.
28 At.	Kohlenstoff	2140,18 —	77,46
54 „	Wasserstoff	336,94 —	12,13
3 „	Sauerstoff	300,00 —	10,41
		2777,12 —	100,00.

Durch Zersetzung der Seife mit Salzsäure erhält man die Säure im Hydratzustande; ihre Zusammensetzung wurde durch nachstehende Analysen ausgemittelt:

I.	0,351	gaben	0,941	Kohlensäure und	0,389	Wasser.
II.	0,309	„	0,829	„ „	0,342	„
III.	0,412	„	1,101	„ „	0,454	„
IV.	0,250	„	0,670	„ „	0,276	„
V.	0,278	„	0,744	„ „	0,309	„

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	74,12 —	74,06 —	73,89 —	74,10 —	74,00 *)
Wasserstoff	12,31 —	12,29 —	12,24 —	12,26 —	12,02
Sauerstoff	13,57 —	13,65 —	13,87 —	13,64 —	13,98

und führt zu folgender Formel:

			in 100 Theilen.
28 At.	Kohlenstoff	2140,18 —	74,06
56 „	Wasserstoff	349,42 —	12,09
4 „	Sauerstoff	400,09 —	13,85
		2889,60 —	100,00.

*) Die Analysen I. und II. waren mit einmal aus Alkohol krystallisirter, III. mit wiederholt krystallisirter Säure angestellt. Die Analyse IV. ist von Hrn. Miller mit einer durch Zersetzung des Kalisalzes dargestellten Säure ausgeführt worden.

Digitized by Google

Das Hydrat enthält demnach 1 At. Wasser, welches in den Salzen durch 1 At. Metalloxyd ersetzt ist.

Die Zusammensetzung der Myristinsäure scheint mit der der Oenanthsäure in einiger Beziehung zu stehen; es läfst sich in der That annehmen, dafs erstere Oenanthsäure sey, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist.

2 At. Oenanthsäure $= C_{28} H_{52} O_4$

1 „ Myristinsäure $= C_{28} H_{54} O_3$.

Die Myristinsäure unterscheidet sich, aufser in ihrer Zusammensetzung, noch in mehreren Punkten von der Margarinsäure. Ihr Schmelzpunkt ist verschieden, sie ist leichter löslich in Alkohol, ebenso löst sich die Kali- und Natronseife leichter in Alkohol, als die entsprechenden Salze der Margarinsäure. Das Natron- und Kalisalz werden bei Behandlung mit viel Wasser nicht, wie die margarin- und talgsauren Salze, in saure Salze zersetzt, sondern sie bleiben immer neutral.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure, von gewöhnlicher Concentration, auf Myristinsäure wird letztere, unter Entwickelung von salpetriger Säure zersetzt. Die Zersetzungsprodukte scheinen aber löslich zu seyn, da das nach der Einwirkung zurückgebliebene Fett in seinen Eigenschaften unverändert geblieben war; auch zeigten die Analysen des Silber- und Barytsalzes genau die Zusammensetzung des myristinsauren Silber- und Barytsalzes. Die Einwirkung wurde nicht weiter untersucht. Bei der Destillation wird die Myristinsäure zersetzt, wobei aber ein Theil unverändert mit übergeht. Unter den Destillationsprodukten findet man keine Fettsäure.

Myristin.

Die Darstellung des Myristins im reinen Zustande ist schon beschrieben worden; es macht den festen Theil der

Digitized by Google

Muskatbutter aus und wird durch wiederholtes Lösen in Aether und Pressen des nach der Digestion mit Alkohol zurückgebliebenen Fettes erhalten.

Das Myristin ist seidenglänzend, krystallinisch, in allen Verhältnissen in heifsem Aether löslich, weniger löslich in heifsem Alkohol und ganz unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 31°.

Um zu sehen, mit welcher Basis die Myristinsäure in dem Myristin verbunden sey, wurde das von Liebig angegebene Verfahren zur Darstellung des Glycerins befolgt. Es wurde eine Portion Myristin mehrere Tage lang mit basisch essigsaurem Bleioxyd bei 100° digerirt; es bildete sich ein unlösliches Bleisalz. Nachdem durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssige Bleioxyd aus der Flüssigkeit gefällt war, verdampfte man das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und der Essigsäure und erhielt so eine strohgelbe, syrupartige Flüssigkeit von süfsem Geschmack und alle Eigenschaften des Glyceryloxyds zeigend.

Bei der Analyse gab das Myristin folgende Resultate:

I. 0,3045 gaben 0,832 Kohlensäure und 0,344 Wasser.
II. 0,406 „ 1,104 „ „ 0,452 „
III. 0,310 „ 0,847 „ „ 0,341 „

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	75,55	— 75,19	— 75,54
Wasserstoff . .	12,22	— 12,36	— 12,22
Sauerstoff . .	12,23	— 12,45	— 12,24.

Bei allen bis jetzt angestellten Analysen der Verbindungen von Glyceryloxyd mit fetten Säuren zeigte sich ein gröfserer Kohlenstoffgehalt, als in dem Hydrate der Säure. Diefs könnte indessen nicht der Fall seyn, wenn das Glyceryloxyd die von Pelouze angegebene Zusammensetzung besitzt, wornach es 5 At. Sauerstoff enthält. Es mufs also in diesen Verbindungen, eine andere Zusammensetzung haben.

Digitized by Google

Stenhouse *) hat gezeigt, dafs das Palmitin als eine Verbindung von Palmitinsäure mit Glyceryloxyd betrachtet werden kann, worin letzteres die Formel $C_2 H_4 O$ hat. Obschon es schwierig auszumitteln ist, welches die wahre Zusammensammensetzung des Glycerins in den Fetten ist, so scheint doch diese Ansicht die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Die analytischen Resultate stimmen nahe mit der folgenden Berechnung:

			In 100 Theilen.
118 At. Kohlenstoff . . .	9019,33	—	75,65
226 „ Wasserstoff . . .	1285,37	—	11,82
15 „ Sauerstoff . . .	1500,00	—	12,53
	11804,70	—	100,00.

Das Myristin bestände hiernach aus:

4 At. Myristinsäure	$= C_{112} H_{216} O_{12}$
2 „ Glycerin	$= C_6 H_8 O_2$
1 „ Wasser	$= H_2 O$
1 „ Myristin	$= C_{118} H_{226} O_{15}$.

Der durch die Analyse gefundene Wasserstoffgehalt ist etwas zu hoch, was indessen von etwas Aether herrühren kann, welcher dem Myristin sehr hartnäckig anhängt.

Das Myristin liefert bei der Destillation Akrolein und eine fette Säure.

Myristinsaures Aethyloxyd. — Man erhält diesen Aether auf dem gewöhnlichen Weg durch Einleiten von salzsaurem Gas durch eine heifse Auflösung von Myristinsäure in Alkohol. Er schwimmt als ein farbloses Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit und kann leicht abgenommen werden. Man reinigt ihn durch wiederholtes Schütteln mit destillirtem Wasser, bis aller Geruch verschwunden ist, oder auch durch

*) Annal. Bd. XXXVI. S. 55.

Digitized by Google

Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, in diesem Falle verliert man aber einen grofsen Theil davon. Um ihn völlig wasserfrei zu erhalten, läfst man den Aether einige Zeit über Chlorcalcium stehen.

Das myristinsaure Aethyloxyd bildet eine durchsichtige, farblose oder sehr wenig gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, deren spec. Gewicht = 0,864 ist. Es ist löslich in heifsem Alkohol und Aether und zersetzt sich bei längerem Kochen mit einer alkoholischen Auflösung von Kali. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,243 gaben 0,653 Kohlensäure und 0,273 Wasser.
II. 0,199 „ 0,535 „ „ 0,221 „

Diefs entspricht:

		berechnet.	gefunden. I.	II.
60 At.	Kohlenstoff 4586,10	— 74,75	— 74,30	— 74,34
120 „	Wasserstoff 748,77	— 12,20	— 12,48	— 12,34
8 „	Sauerstoff 800,00	— 13,05	— 13,22	— 13,32
	6134,87	— 100,00	— 100,00	— 100,00.

Redtenbacher hat bei seiner Untersuchung der Talgsäure*) dargethan, dafs das talgsaure Aethyloxyd Wasser enthält; das myristinsaure Aethyloxyd ist eine ähnliche Verbindung, in sofern es das Hydrat der Myristinsäure neben myristinsaurem Aethyloxyd enthält; nämlich:

2 At. Myristinsäure . .	=	C_{56} H_{108} O_6
1 „ Aethyloxyd . . .	=	C_4 H_{10} O
1 „ Wasser	=	H_2 O
1 At. Myristinsäureäther	=	C_{60} H_{120} O_8.

Myristinsaures Kali. — Man erhält dieses Salz durch Digestion von Myristinsäure mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali. Man verdampft dann die Auflösung zur Trockne und zieht das myristinsaure Kali durch

*) Annal. Bd XXXV. S. 52.

Digitized by Google

absoluten Alkohol aus. Es bildet eine weifse, krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether aber unlösliche Seife. Mehrere andere myristinsaure Salze lassen sich daraus durch doppelte Zersetzung darstellen.

I. 0,354 gaben 0,797 Kohlensäure und 0,324 Wasser.
II. 0,324 „ 0,727 „ „ 0,296 „
0,404 „ 1,300 schwefelsaures Kali.

Diefs giebt in Procenten:

	I.		II.
Kohlenstoff	62,25	—	62,04
Wasserstoff	10,16	—	10,15
Sauerstoff	10,20	—	10,52
Kali	17,39	—	17,39.

Bei der Verbrennung des Salzes wurde von dem Kali ein Theil Kohlensäure zurückgehalten; nimmt man an, dafs in der Verbrennungsröhre neutrales kohlensaures Kali zurückbleibt, so beträgt diefs an zurückgehaltenem Kohlenstoff 2,25 pCt. Diefs ist indessen zu viel, indem ohngefähr $^1/_3$ dieser Quantität durch das Kupferoxyd ausgetrieben wird, wie diefs Varrentrapp und Redtenbacher nachgewiesen haben *). Letzterer berechnet in seiner Abhandlung über die Talgsäure nur $^2/_3$ von der Quantität, welche ein neutrales kohlensaures Salz zurückhalten würde, was vielleicht der Wahrheit am nächsten kommt. Hiernach blieben 1,50 pCt. Kohlenstoff mit dem Kali verbunden und die corrigirte Formel des Kalisalzes wäre dann:

		berechnet.	gefunden. I.	II.
28 At. Kohlenstoff	2140,18 —	63,56 —	63,75 —	63,54
54 „ Wasserstoff	330,94 —	10,00 —	10,16 —	10,15
3 „ Sauerstoff	300,00 —	8,92 —	8,70 —	8,92
1 „ Kali	589,91 —	17,52 —	17,30 —	17,39
	3367,03 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

*) Annal. Bd. XXXV. S 54.

Es ist hierzu zu vermerken, daß 1. St. Nav. und 2. St. Nav. Kreuzer sind.

Übersichten über die Verteilung der Kriegsschiffe und über Verteilung von der Gesamtmasse der Kriegsschiffe auf die Kriegsschauplätze. Nach dem Stande vom 1. Januar 1915 (Deutschland).

1 Schlachtkreuzer	1 Linienschiff	1 Linienschiff
6 Kreuzer	1 Schlachtkreuzer	1 Schlachtkreuzer
1 Linienschiff	1 Kreuzer	1 Kreuzer
1 Kreuzer	1 Linienschiff	1 Linienschiff
1 Linienschiff	1 Kreuzer	1 Kreuzer

Diefs entspricht in 100 Theilen.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	49,48	— 49,61	— 49,60
Wasserstoff . . .	8,03	— 7,94	— 8,06
Sauerstoff	7,82	— 7,78	— 7,67
Silberoxyd . . .	34,67	— 34,67	— 34,67.

In der Voraussetzung, dafs dieses Salz eine dem Kali- und Barytsalze analoge Zusammensetzung habe, berechnet sich dafür folgende Formel:

		in 100 Theilen.
28 At. Kohlenstoff	2140,18	— 50,61
54 „ Wasserstoff	336,94	— 7,94
3 „ Sauerstoff.	300,00	— 7,13
1 „ Silberoxyd	1451,61	— 34,32
	4228,73	— 100,00.

Der durch die Analyse gefundene Kohlenstoffgehalt ist beträchtlich geringer, als das berechnete Resultat *). Die nahe Uebereinstimmung zwischen dem Wasserstoff und Silberoxyd lassen jedoch annehmen, dafs obige Formel, welche auch am meisten Wahrscheinlichkeit besitzt, die richtige ist. Die analysirten Silbersalze wurden zu verschiedenen Zeiten dargestellt, und die analytischen Resultate sind so übereinstimmend, dafs die Ursache der Abweichung schwer anzugeben ist. Man könnte auch annehmen, dafs dieses Salz Wasser enthält, in sofern Crasso **) gezeigt hat, dafs die Silbersalze nicht immer wasserfrei sind. In diesem Falle wäre die Zusammensetzung des myristinsauren Silberoxyds analog der von Johnston's schwefelsaurem Kalk mit ½ At. Wasser. Obschon diese Ansicht keine Wahrscheinlichkeit

*) Varrentrapp erhielt bei der Analyse der Verbindung von Oelsäure mit Silberoxyd keine constanten Resultate; sie scheint bei dem Trocknen etwas verändert zu werden. Vielleicht liegt den obigen Abweichungen eine ähnliche Ursache zu Grunde.

**) Annal. Bd. XXXIV, S. 53.

Digitized by Google

für sich hat, so stimmen doch die analytischen Resultate näher mit der hiermit berechneten Zusammensetzung:

56 At.	Kohlenstoff	4280,36	—	49,94
110 „	Wasserstoff	686,37	—	8,00
7 „	Sauerstoff	700,00	—	8,19
2 „	Silberoxyd	2903,22	—	33,87
		8560,65	—	100,00.

Die Formel wäre hiernach $2\,(C_{28}\,H_{54}\,O_3,\,Ag\,O) + aq.$

Myristinsaures Bleioxyd. — Es wurde auf die schon beim Myristin angeführte Art, durch Kochen von Myristin mit basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Es ist ein schweres, weifses, in Wasser unlösliches Pulver. Da Bleisalze bisweilen, wie das margarinsaure Bleioxyd z. B., Essigsäure in chemischer Verbindung mit niederreifsen, so war es nothwendig, sich zu vergewissern, ob dieses Salz nicht ebenfalls Essigsäure enthielt. Eine Portion des Salzes wurde mit etwas Alkohol und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wo sich Essigäther, obschon in sehr geringer Menge entwickelte.

0,456 gaben 0,684 Kohlensäure und 0,272 Wasser.
0,985 „ 0,421 Blei und Bleioxyd, worin 0,336 Blei.

Diese Resultate entsprechen folgender Zusammensetzung:

				berechnet.		gefunden.
116 At.	Kohlenstoff	8866,46	—	41,21	—	41,48
222 „	Wasserstoff	1385,22	—	6,48	—	6,65
15 „	Sauerstoff	1500,00	—	6,83	—	6,29
7 „	Bleioxyd	9761,50	—	45,58	—	45,58
		21513,18	—	100,00	—	100,00.

Es läfst sich hieraus folgende rationelle Formel ableiten:

4 At. neutr. myristins. Bleioxyd $= C_{112}\,H_{216}\,O_{12} + 4\,PbO$
1 „ dreibas. essigs. „ $= C_4\,H_6\,O_3 + 3\,PbO$

1 „ des Bleisalzes $= C_{116}\,H_{222}\,O_{15} + 7\,PbO.$

Die Formel ist also: $4\,(\overline{My}, PbO) + (\overline{A}, 3\,PbO)$.

Digitized by Google

Das durch Fällung von myristinsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd dargestellte Salz wurde wiederholt der Analyse unterworfen, ohne dafs aber bestimmte Verbindungen zu erhalten gewesen wären.

Myristinsaures Kupferoxyd erhält man durch Fällung von myristinsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es bildet ein blafsgrünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches Wasser in chemischer Verbindung enthält.

Die Verbindungen der Myristinsäure mit den anderen Metalloxyden lassen sich auf demselben Wege darstellen.

Ich habe endlich noch einige wenige, nicht uninteressante, di Muskatbutter im Allgemeinen betreffende Thatsachen anzuführen. Es ist schon oben erwähnt, dafs sie aus drei Fetten besteht, wovon zwei fest und eins flüchtig und flüssig ist. Kalter Alkohol zieht die beiden letzteren aus der Butter aus und beim Verdampfen desselben bleibt ein weiches rothes Fett zurück. Unterwirft man dieses mit Wasser der Destillation, so geht ein angenehm riechendes flüchtiges Oel über, welches wie es scheint, schon von John, Lewis und anderen beschrieben ist. Destillirt man aber dieses rothe Fett ohne Wasser, so geht zuerst dasselbe Oel über nachher ist es aber von einem weifsen krystallinischen Körper begleitet, welcher alle Eigenschaften des Paraffins besitzt.

In der Retorte bleibt eine schwarze Masse zurück, die durch anhaltende Digestion mit Aetzkali leicht verseift werden kann. Die so gebildete, ganz schwarze Seife löst sich in Alkohol und Wasser, indem sie ersterem eine schwarze Farbe ertheilt. Zersetzt man diese Seife mit Salzsäure, so scheidet sich eine schwarze, ölartige Substanz ab, die beim Erkalten zu einer humusähnlichen Masse erstarrt. Es ist diefs indessen ein Gemenge von zwei Fetten, einem weifsen

Digitized by Google

und einem schwarzen. Sie lassen sich durch Auflösen in schwachem Alkohol und freiwilliges Verdampfen von einander trennen, wo sich das schwarze Fett zuerst absetzt. Es ist schwer löslich in Alkohol, aber leicht in heifsem Aether, aus dem es beim Erkalten sich wieder abscheidet. Mit Kali, Natron und Metalloxyden geht es Verbindungen ein. Die alkoholische Auflösung wird durch Kochen mit Kohle durchaus nicht entfärbt. Weder das weifse noch das schwarze Fett ist krystallinisch, und defshalb wurde, da man ihrer Reinheit nicht gewifs seyn kann, die weitere Untersuchung unterlassen.

Ueber das Kartoffelfuselöl;

von *A. Cahours.**)

(Zweite Abhandlung.)

In einer früheren Abhandlung**) habe ich die Constitution des bromwasserstoffsauren und jodwasserstoffsauren Amilen's kennen gelehrt. Die Existenz der chlorwasserstoffsauren Verbindung war von keiner theoretischen Wichtigkeit; ich stellte sie indessen dar, um die Reihe zu vervollständigen. Man erhält sie mit der gröfsten Leichtigkeit, wenn man ein Gemenge von Oel und Phosphorchlorid der Destillation unterwirft.

Da es mir bis jetzt nicht gelungen war, den Amilenäther in reinem Zustande darzustellen, so suchte ich einen

---

*) Die vorläufige Mittheilung der Resultate dieser Arbeit siehe Annalen Bd. XXXV. S. 312.

**) Annal. Bd. XXX. S. 288.

Digitized by Google

dem Oxaläther oder Essigäther des Alkohols correspondirenden zusammengesetzten Aether zu erhalten; destillirt man ein Gemenge von Kartoffelfuselöl, essigsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure, so erhält man in der That das essigsaure Amilen.

Leitet man, im zerstreuten Lichte, Chlor in das essigsaure Amilen, so erhält man eine dem Chloressigäther von Malaguti entsprechende Verbindung, welche sich bei weiterer Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht in neue Produkte zersetzt.

Chlorwasserstoffsaures Amilen. — Im reinen Zustande ist es eine farblose, ziemlich angenehm aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 102° siedet, ohne Wirkung auf Lacmuspapier ist und von salpetersaurem Silberoxyd nicht zersetzt wird. Bei Näherung eines brennenden Körpers entzündet sie sich und brennt mit grün geränderter Flamme; das Produkt der Verbrennung wird alsdann durch salpetersaures Silberoxyd reichlich gefällt.

Bei der Analyse gab die Verbindung folgende Zahlen:

I. 0,410 gaben 0,378 Wasser und 0,844 Kohlensäure.

II. 0,520 „ 0,480 „ „ 1,069 „

0,360 „ 0,4895 Chlorsilber.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	56,09	—	56,03
Wasserstoff	10,26	—	10,60
Chlor	„	—	33,44

was mit der Formel $C_{10} H_{22} Cl_2$ vollkommen übereinstimmt; nämlich:

10 At. Kohlenstoff	750,00	—	56,38
22 „ Wasserstoff	137,50	—	10,33
2 „ Chlor	442,64	—	33,29
	1330,14	—	100,00.

Digitized by Google

Man erhält diese Verbindung durch Destillation von gleichen Theilen Kartoffelfuselöl und Phosphorchlorid, Waschen des Destillats mit kalihaltigem Wasser und Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium; man destillirt es davon in einem Kochsalzbade ab.

Chlorhaltiges Chlorwasserstoff-Amilen. — Nach den Untersuchungen von Regnault*) weifs man, dafs der Chlorwasserstoffäther sich durch Chlor im Sonnenlicht in eine Reihe von Produkten umwandelt, indem er succesiv Wasserstoff verliert und Chlor aufnimmt. Da es schwierig ist, bei einer an Wasserstoff so reichen Substanz, wie das Chlorwasserstoff-Amilen, die intermediären Produkte zu isoliren, so suchte ich nur das Endprodukt der Einwirkung des Chlors, nämlich einen Chlorkohlenstoff $C_{10} Cl_{24}$ zu erhalten. Ich brachte einige Grammen davon in einen mit trockenem Chlor gefüllten Ballon und setzte ihn dem Sonnenlicht aus. Anfangs beobachtete ich eine reichliche Entwickelung von salzsaurem Gas, die aber bald nachliefs. Das erhaltene Produkt war, nach der Reinigung, eine ziemlich klare, farblose, stark camphorartig riechende Flüssigkeit; sie gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,428 gaben 0,032 Wasser und 0,249 Kohlensäure.
0,500 „ 1,692 Chlorsilber.

Dieſs entspricht:

Kohlenstoff	15,86
Wasserstoff	0,81
Chlor	83,30

und stimmt vollkommen mit der Formel $C_{10} H_6 Cl_{18} = C_{10} H_{22} Cl_2 - H_{16} + Cl_{16}$, nämlich:

*) Annal. Bd. XXXIII. S. 310.

Digitized by Google

10 At. Kohlenstoff . . .	750,9	—	15,71
6 „ Wasserstoff . . .	37,5	—	0,79
18 „ Sauerstoff	3983,8	—	83,50
	4771,3	—	100,00.

Die geringe in der Verbindung gebliebene Menge von Wasserstoff und der bedeutende Chlorgehalt lassen vermuthen, dafs bei verlängerter und energischer Einwirkung des Chlors das Chlorwasserstoff-Amilen völlig in einen Chlorkohlenstoff übergehe.

Essigsaures Amilen. — Im reinen Zustande ist es eine klare, farblose, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit, die bei 125° siedet. Sie riecht aromatisch, dem Essigäther etwas ähnlich, ist leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol, Aether und Kartoffelfuselöl. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht gefärbt, beim Erhitzen damit wird sie röthlich-gelb und endlich unter Schwärzung und Freiwerdung von schwefliger Säure zersetzt. Von einer wässerigen Kalilösung wird sie nur langsam angegriffen, schneller dagegen von einer weingeistigen Lösung, indem sich essigsaures Alkali und Kartoffelfuselöl erzeugt. Die Analyse ergab:

I. 0,260 gaben 0,242 Wasser und 0,614 Kohlensäure.
II. 0,350 „ 0,336 „ „ 0,829 „
III. 0,410 „ 0,401 „ „ 0,969 „

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet.
Kohlenstoff	64,38	64,57	64,45	64,62
Wasserstoff	10,51	10,66	10,87	10,75
Sauerstoff	25,11	24,77	24,68	24,63.

Die Bestimmung der Dampfdichte gab:

Temperatur der Luft . . . . . 22°
„ des Dampfs . . . . . 168°

Digitized by Google

Uebergewicht des Ballons	0,727 Grm.
Capacität des Ballons	302 C. C.
Barometer	0,725 M.
Zurückgebliebene Luft	0

Gewicht des Liters Dampf = 5,791.

Spec. Gewicht des Dampfs = 4,458.

Die Rechnung giebt:

14 Vol.	Kohlenstoffdampf	11,564
28 „	Wasserstoff	1,926
4 „	Sauerstoff	4,410
		17,900

4 = 4,475.

Man ersieht hieraus, dafs diese Verbindung eine Zusammensetzung und Verdichtungsweise besitzt, welche der des Essigäthers ganz analog ist.

Man erhält das essigsaure Amilen sehr leicht durch Destillation von 2 Th. essigsaurem Kali, 1 Th. Kartoffelfuselöl und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, Trocknen des Produkts über Chlorcalcium und Rectification über Bleioxyd.

Chlorhaltiges, essigsaures Amilen. — Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur in ganz trockenes essigsaures Amilen, so erhitzt es sich, die Einwirkung hört aber bald auf. Setzt man das Hineinleiten des Chlors fort, indem man die Flüssigkeit in einem Wasserbade auf 100° erwärmt, bis sich keine Salzsäure mehr bildet, so erhält man ein neues, nach der Formel $C_4 H_6 O_3$, $C_{10} H_{18} O Cl_4$ zusammengesetztes Produkt, welches dem *éther acétique chloruré* von Malaguti entspricht.

Behandelt man das so dargestellte Produkt mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, wascht es dann mit viel Wasser und trocknet es im leeren Raum über Schwefelsäure, so erhält man es rein. Es ist eine farblose, beweg-

Digitized by Google

liche Flüssigkeit, von angenehmem Geruch; unlöslich in Wasser und gröfserem spec. Gewicht als dieses, löslich in Alkohol und Aether; bei 150° wird es gelb und zersetzt sich bei der Destillation. Die Analyse gab:

I. 0,370 gaben 0,204 Wasser und 0,571 Chlorsilber.
II. 0,408 „ 0,221 „ „ 0,634 „
0,510 „ 0,731 Chlorsilber.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.		gefunden.	
				I.	II.
14 At.	Kohlenstoff . .	1050,0	42,25	42,14	42,38
24 „	Wasserstoff . .	149,8	6,03	6,17	5,97
4 „	Chlor	885,4	35,63	„	35,29
4 „	Sauerstoff . . .	400,0	16,19	„	„
		2485,2	100,00.		

Bringt man dieses Produkt in einer mit trockenem Chlor gefüllten Flasche ins Sonnenlicht, so wird das Chlor ziemlich rasch absorbirt; bald wird die Einwirkung aber langsamer; 10 Grm. der Verbindung hatten schon 27 Litre Chlor absorbirt, ohne dafs die Flüssigkeit klebrig wurde und man bemerkte kleine krystallinische Nadeln in der Masse; wahrscheinlich wird die Verbindung bei noch längerer Einwirkung allen Wasserstoff verlieren und in die Verbindung $C_4 Cl_8 O_3$, $C_{10} Cl_{22} O$ übergehen, welche der von Leblanc durch Einwirkung des Chlors auf den Essigäther erhaltenen analog wäre.

Umwandlung des Kartoffelfuselöls in Baldriansäure. — Dumas und Stafs haben in ihrer merkwürdigen Arbeit über die gegenseitige Einwirkung der Alkalien und Alkohole*) gezeigt, dafs das Kartoffelfuselöl sich bei ohngefähr

*) Annal. Bd. XXXV. S. 129.

200° mittelst Kali völlig in baldriansaures Kali umwandelt; es war nun noch darzuthun, ob es fähig wäre, sich durch oxydirenden Einfluss der Luft ebenfalls in Baldriansäure zu verwandeln. Man weiss, dass Alkohol und Holzgeist, mittelst Platinschwarz und Luft leicht, ersterer in Essigsäure, letzterer in Ameisensäure übergehen; ich habe mich nun überzeugt, dass das Kartoffelfuselöl sich gerade so verhält. Man muss indessen hierzu das Platinschwarz vorher erhitzen und das Oel nur tropfenweise darauf giefsen. Stellt man diesen Versuch in einer oben offenen, in einer Schale mit Wasser stehenden Glocke an, so bemerkt man, dass an ihren Wänden eine Flüssigkeit hinabrinnt, welche dem Wasser eine saure Reaction ertheilt. Durch Sättigen des letzteren mit Barytwasser, Verdampfen und Zersetzen des Rückstandes mit Phosphorsäure, erhält man eine Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der Baldriansäure besitzt.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXV. p. 198.)

Ueber die wachsartige Materie des Zuckerrohrs;

von *Avequin*, Apotheker in Neu-Orleans.

Sehr viele Pflanzen schwitzen auf ihren Blättern oder Früchten eine Substanz aus, welcher man den Namen vegetabilisches Wachs gegeben hat. Der Chemiker Tingry in Genf erwähnte sie zuerst, später fand sie Proust noch auf vielen Früchten, den Pflaumen und Kirschen, auf fast allen Blättern, namentlich den graugrünen. Die Kohl- und Irisarten, mehrere Gramineen, die Rosen liefern es ebenfalls. Die in den Tropenländern gesammelten Flaschenkürbisse sind

Digitized by Google

mit einer dicken Lage dieser Materie bedeckt; keine Pflanze enthält aber so viel davon als das Zuckerrohr.

Nicht alle Pflanzen liefern dieselbe Materie; es ist sogar wahrscheinlich, dafs sie immer in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften etwas verschieden ist und dafs jede Pflanze eine ihr eigenthümliche Wachsart producirt. Die von dem Zuckerrohr gewonnene Substanz hat einige Analogie mit dem Myricawachs und wurde, so viel mir bekannt ist, niemals untersucht. Ich habe es bei der vergleichenden Analyse des gestreiften und des Otaheitischen Zuckerrohrs erwähnt, ohne aber seine Eigenschaften weiter zu untersuchen, weil ich mir damals nicht genug davon verschaffen konnte. Ich nenne diese Substanz *Cerosin*, (von κηρος, Wachs) was an seine Zusammensetzung und einige seiner wichtigsten Eigenschaften erinnern soll.

Diese Substanz findet sich am reichlichsten auf der Oberfläche der Rinde des violetten, wie auf allen anderen Varietäten des Zuckerrohrs. Die stengelumfassende Basis der Blätter ist ebenfalls davon bedeckt. Es bildet einen weifsen oder graugrünen, an der Rinde adhärirenden Staub, der mittelst eines Messers leicht abgeschabt werden kann. Das gestreifte Zuckerrohr liefert ebenfalls viel davon, das otaheitische aber kaum $^1/_3$ und das creolische fast nichts. Auf letzterem bildet es nur einen dünnen Ring an der Basis eines jeden Knotens. Das schlechteste Zuckerrohr liefert am meisten davon; das violette ist sehr hart, holzig und enthält wenig Saft *). Um es rein zu erhalten, wurde es in kaltem Alkohol von 35 — 36° macerirt, wodurch eine violette, dem damit gemengten Chlorophyll ähnliche Materie

*) Gestreiftes Zuckerrohr in Batavia und Java.
Otaheitisches „ in Otaheiti.
Creolisches „ in Malabar, Bengalen, Bourbon.

entzogen wurde; nach mehrmaliger Behandlung wurde es dann in kochendem Alkohol von 36° aufgelöst und nach der Entfernung des Alkohols im Wasserbade geschmolzen.

Die Materie ist dann unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, völlig löslich aber in kochendem, woraus es sich beim Erkalten nicht absetzt. Es gesteht dagegen zu einer opalisirenden, einer weingeistigen Seifenlösung ähnlichen Masse. 4 Gran davon reichen hin, um 1 Unze Alkohol, dem Opodeldock gleich, gestehen zu machen. Sie ist unlöslich in kaltem Aether, schwer löslich in warmem und setzt sich daraus beim Erkalten in kleinen körnigen Krystallen ab.

Sie ist gelblich, sehr hart, leicht zu einem weifsen Pulver zerreiblich und brennt, in Form einer Kerze, wie Wachs oder Wallrath. Sie schmilzt bei 82° C. und wird bei 80° wieder fest. Das spec. Gewicht ist 0,961 bei 10°. Sie ist geruchlos, verbindet sich sehr schwer mit Alkalien und verändert sich nicht an der Luft.

Um sie in krystallinischer Form zu erhalten, schmilzt man sie im Wasserbade und läfst langsam erkalten. Wenn die Oberfläche erstarrt ist, läfst man durch eine eingeschmolzene Oeffnung den noch flüssigen Theil ausfliefsen, wo das Innere alsdann eine Menge sehr deutlicher, abgestumpfter Nadeln zeigt. Man mufs zu diesem Versuche indessen wenigstens ein Pfund der Materie anwenden.

Diese Substanz ist identisch auf allen Varietäten des Zuckerrohrs. 153 Stengel des violetten Zuckerrohrs lieferten durch Abschaben 170 Grm. davon; es ist indessen anzunehmen, dafs auf diesem Wege nur die Hälfte der wahren Menge erhalten wurde.

Beim Durchpressen des Zuckerrohrs durch die Mühle, um den Saft zu gewinnen, löst sich ein Theil dieser Ma-

Digitized by Google

terie durch den Druck los und schwimmt dann auf dem Safte als weifses Pulver.

Erhitzt man dann den Saft zum Sieden, ohne Kalkmilch zuzusetzen, so läfst sich der Schaum sorgfältig sammeln; nach dem Waschen und Maceriren mit schwachem Alkohol wird er getrocknet und wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt; man erhält auf diese Art eine gröfsere Ausbeute von Cerosin, welches indessen immer etwas grün gefärbt ist.

Beim Pressen des Zuckerrohrs löst sich nicht alles Cerosin von den Stengeln los; 30 Litre Saft des gestreiften Rohrs gaben 22,5 Grm. grünes Cerosin. Bei einem anderen Versuch erhielt ich durch Abschaben von einem violetten Rohr mehr als 2 Grm.

Ein Zuckerrohrfeld liefert fast 18000 Stengel; folglich würden diese 36 Kilogr. Cerosin geben. Eine Pflanzung, die jährlich 300 Morgen anbaut, könnte also mehr als 10000 Kilogr. Cerosin liefern.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. LXXV. p. 218)

Ueber die Zusammensetzung des Cerosin's;

von *J. Dumas.*

Ich habe der vorstehenden Beschreibung nichts hinzuzufügen, sie ist vollkommen genau. Es ist hauptsächlich die Zusammensetzung des Cerosin's, welche mich beschäftigt hat. Um sie auszumitteln, löste ich die Materie in kochendem Alkohol, liefs sie durch Erkalten krystallisiren und trocknete die mit Wasser gewaschenen Krystalle.

Es sind alsdann feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche Papier nicht beflecken und zwischen den Fingern nicht weich werden.

I. 0,303 gaben 0,905 Kohlensäure und 0,389 Wasser.
II. 0,202 „ 0,602 „ „ 0,260 „
III. 0,300 „ 0,891 „ „ 0,380 „

Diese Resultate führen zu folgenden Zahlen, wobei das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,0 angenommen ist.

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . . .	81,4	—	81,2	—	81,0
Wasserstoff . . ,	14,2	—	14,2	—	14,0
Sauerstoff . . .	4,4	—	4,6	—	5,0
	100,0	—	100,0	—	100,0.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erleidet diese Materie keine Veränderung, wie man aus der Zusammensetzung ersieht.

0,201 der zweimal mit kochendem Kali von 45° behandelten Materie gaben 0,384 Wasser und 0,894 Kohlensäure; in 100 Theilen also:

Kohlenstoff	81,00
Wasserstoff	14,16
Sauerstoff	4,84 „
	100,00.

Diese Analysen führen zu einer sehr merkwürdigen Formel, bei der nur zu bedauern ist, dafs sie, aus Mangel an Materie, nicht durch weitere Untersuchungen controlirt werden konnte. Es ist diefs die Formel C_{48} H_{98}, H_4 O_2 oder besser C_{48} H_{100} O_2, die in 100 Theilen giebt:

48 At.	Kohlenstoff . .	3600	—	81,4
100 „	Wasserstoff . .	625	—	14,1
2 „	Sauerstoff . .	200	—	4,5
		4425	—	100,0.

Digitized by Google

Drückt man das Cerosin durch C_{48} H_{96}, H_4 O_2 aus, so hat man einen Alkohol, welcher seine Stelle nach dem Aethal einnähme, welchem es in vielen Beziehungen nahe steht.

(Ann. de chim. et de phys, T. LXXV. p. 222.)

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die wasserfreie Camphorsäure; von *Ph. Walter*.

Das Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure gegen die wasserfreie Camphorsäure ist dem der Nordhäuser Schwefelsäure gegen dieselbe Säure*) keineswegs ähnlich. Die wasserfreie Schwefelsäure wirkt, so zu sagen, weniger zerstörend; sie wirkt nach den Gesetzen der Substitution. An die Stelle des der Camphorsäure entzogenen Kohlenstoffs treten die Elemente der schwefligen Säure, wodurch eine neue Säure entsteht. Bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Camphorsäure entstehen aber mehrere Verbindungen.

Bringt man mehrere Lagen von wasserfreier Phosphorsäure und wasserfreier Camphorsäure in eine tubulirte Retorte, die mit einer Vorlage versehen ist, aus welcher eine gekrümmte Röhre unter Quecksilber leitet, und erhitzt vorsichtig, so beobachtet man eine beträchtliche und anhaltende Gasentwickelung, nach deren Beendigung ein öhrtiger, flüssiger, etwas gelb gefärbter Körper in die Vorlage übergeht, welcher durchdringend, aber nicht unangenehm riecht und durch mehrmalige Rectificationen über wasserfreie Phosphor-

*) Annalen Bd. XXXVI. S. 59.

säure ganz farblos erhalten werden kann. In der Retorte bleibt eine schwarze, stark saure Materie zurück.

Das bei dieser Reaction entstehende Gas ist zusammengesetzter Natur; es ist ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, aber in bestimmtem Verhältnisse. Es ergab sich aus mehreren Versuchen, dafs es auf 1 Vol. Kohlensäure 4 Vol. Kohlenoxyd enthält. Die Flüssigkeit ist ein Kohlenwasserstoff; in zwei Analysen erhielt ich 88,4 und 88,2 Kohlenstoff und 11,6 und 11,07 Wasserstoff. Wenn die erstere Analyse richtig ist, so hat der Kohlenwasserstoff die procentische Zusammensetzung des Terpentinöls; ich halte ihn indessen nicht für dieses Oel, obschon dessen Bildung aus der Formel der wasserfreien Camphorsäure erklärt werden kann; ich glaube eher, dafs der fragliche Kohlenwasserstoff eine Art Naphta ist, welche 89,0 pCt. Kohlenstoff enthält, und dafs der in meinen Analysen gefundene geringere Gehalt an Kohlenstoff von etwas vorhandenem Phosphorwasserstoff herrührt, welcher davon schwierig zu trennen ist. In diesem letzteren Fall mufs man, um die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus der Formel der Camphorsäure zu erklären, bei der Einwirkung die Bildung von Wasser annehmen. Die geringe Menge des Produktes, welches man bei dieser Reaction erhält, verhinderte mich, die Frage weiter zu lösen.

(Annal. de chim. et de phys. T. LXXV. p. 212.)

Untersuchungen über das Terpentinöl;
von *M. Deville.*

Unter den schon untersuchten ätherischen Oelen giebt es eine zahlreiche Gruppe, deren, unter sich isomere Arten,

Digitized by Google

die Zusammensetzung $C_5 H_8$ haben und welche durch die Verdichtung der Elemente von einander verschieden seyn können. Die Identität der Zusammensetzung hat für diese Körper eine Analogie der chemischen Eigenschaften zur Folge, welche bei den meisten schon aufgefunden ist; untersucht man eine der hierher gehörigen Verbindungen für sich, so erweitert man auch die Kenntnisse von dieser ganzen Klasse von Körpern.

Das Terpentinöl verdient, da es am reichlichsten vorkommt und alle Erscheinungen am deutlichsten damit zu beobachten sind, zuerst untersucht zu werden. Ich habe deshalb meine Untersuchungen mit diesem Oele begonnen, in der Hoffnung, dafs man, mit den für jede besondere Substanz leicht zu findenden Modificationen, die Resultate auf alle Glieder der erwähnten Gruppe wird anwenden können.

Das Terpentinöl ist ausgezeichnet durch das ihm eigenthümliche Verhalten, dafs nämlich die daraus hervorgehenden Körper alle mit dem ursprünglichen Oele isomer sind und sich auf dieselbe Weise mit Säuren verbinden. Hiervon sind indessen die zerstörenden Einwirkungen einiger Körper, der Salpetersäure z. B., auszunehmen, bei welchen man nur schwierig das Band zu erkennen vermag, welches die hierdurch entstehenden Zersetzungsprodukte an das Terpentinöl selbst knüpft. Zu dieser Ausnahme gehören ferner noch die bestimmten Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Salzbildern auf das Oel, und seine mit ihm gleich zusammengesetzten Produkte, entstehen: das Chlor z. B. bringt eine Aenderung in ihrer elementaren Zusammensetzung hervor; die dabei auftretenden Verbindungen folgten aber, bei ihrer Bildung, dem Substitutionsgesetz; alle Ursachen, welche das Gleichgewicht ihrer Molecüle stören können, die Anwendung von Wärme z. B., streben

dahin Körper zu erzeugen, welche der erwähnten Kategorie angehören.

Für das Terpentinöl sind zwei Benennungen im Gebrauch, Camphen und Tereben; zur Vermeidung von Mifsverständnissen bezeichne ich mit *Camphen* die Basis des festen künstlichen Camphers und mit *Tereben* die des flüssigen Camphers. Für mehrere Chemiker ist das Camphen identisch mit dem Terpentinöl selbst und das Tereben das Resultat einer molecularen Modification desselben.

Tereben.

Das Tereben bildet sich als zufälliges Produkt bei der Einwirkung gewisser Säuren auf Terpentinöl. Bei der Darstellung des künstlichen Camphers macht es, in Verbindung mit Salzsäure, den flüssig bleibenden Rückstand aus.

Man erhält es leicht und in grofser Menge bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Terpentinöl in einem Destillirapparat. Mengt man beide Körper langsam, so geht, durch die dabei erzeugte Wärme, ein grofser Theil des entstandenen Terebens über; arbeitet man mit etwas bedeutenden Massen von Oel und Säure, so reicht die entwickelte Wärme selbst hin, die ölartigen Dämpfe zu entzünden. Wenn diese freiwillige Destillation aufgehört hat, so erhitzt man die Retorte und sammelt die unter 210 bis 220° übergehenden Produkte auf. Ueberschreitet man diese Gränze, so geht auch Colophen über, von welchem später die Rede seyn wird. Es entwickelt sich hierbei sehr viel schweflige Säure.

Am meisten Tereben erhält man, wenn man Terpentinöl in einem kalt gehaltenen Gefäfse mit $^1/_{20}$ Schwefelsäure mengt, gut umschüttelt, nach 24 Stunden den flüssigen Theil abgiefst und diesen für sich destillirt.

Unterwirft man das ölartige Destillat wiederholten Be-

Digitized by Google

handlungen mit Schwefelsäure, so wird alles noch unveränderte Terpentinöl zersetzt; man wascht es, zur Entfernung der schwefligen Säure, mit kohlensaurem Natron, destillirt es wiederholt und trocknet mit Chlorcalcium. Das einzige Mittel, zu erkennen ob alles Terpentinöl verschwunden ist, ist die Beobachtung des Rotationsvermögens; so wie diese Null ist, hält man mit der Operation ein.

Um sich Tereben auf einem anderen Weg darzustellen, könnte man, wie dies Soubeiran und Capitaine gethan haben, die flüssigen Rückstände von der Bereitung des flüssigen Camphers mit Kalk destilliren. Man ist indessen hierbei nie der Reinheit des Produ es gewiss, da die angewendete Rückstände immer festen Camphor aufgelöst enthalten.

Das reine Tereben riecht angenehm, thymianartig, besitzt denselben Siedpunkt und spec. Gewicht wie Terpentinöl; letzteres ist bei 8° = 0,864; das spec. Gewicht seines Dampfes wurde = 4,812 gefunden. Es ist, nach folgenden Analysen, isomer mit dem Terpentinöl.

I. 0,255 gaben 0,268 Wasser und 0,817 Kohlensäure.
II. 0,211 „ 0,217 „ „ 0,668 „

Dies entspricht:

	gefunden. I	gefunden. II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . .	88,51	88,47	20	88,5
Wasserstoff . .	11,57	11,40	32	11,5
	100,08	99,87		100,0.

Das Tereben zeigt, selbst bei einer ziemlich dicken Flüssigkeitsschichte, kein Rotationsvermögen.

Chlorwasserstoffverbindungen des Terebens.

Es giebt zwei Verbindungen des Terebens mit Chlorwasserstoffsäure; die eine erhält man durch direkte Behand-

Digitized by Google

lung des Terebens mit der Säure, die andere entsteht zufällig bei der Bereitung des flüssigen Camphors.

Einfach Chlorwasserstoff-Tereben (Monochlorhydrate de térébène). Es ist leicht flüssig, von 0,902 spec. Gewicht bei 20°, riecht camphorartig, etwas dem Tereben ähnlich und enthält auf 4 Vol. Terebendampf 2 Vol. Salzsäure, d. h. halb so viel als der feste und flüssige Camphor des Terpentinöls.

I. 0,2743 gaben 0,264 Wasser und 0,776 Kohlensäure.
II. 0,311 „ 0,2905 „ „ 0,880 „

	gefunden. I.	gefunden. II.	At.	berechnet.
Wasserstoff . .	10,68	10,68	33	10,53
Kohlenstoff . .	78,27	78,29	20	78,16
Chlor	11,05	11,03	1	11,31.

Die Formel ist $C_{20}\,H_{32}$, ClH; sein Rotationsvermögen gleich Null.

Zweifach Chlorwasserstoff-Tereben (Bichlorhydrate de térébène). Es macht den flüssigen Rückstand von der Bereitung des künstlichen Camphors aus, für welchen Soubeiran und Capitaine das spec. Gewicht = 1,017 und die Formel $C_{20}\,H_{32}$, $Cl_2\,H_2$ gefunden haben. Sie beobachteten an der mit festem Camphor gemengten Verbindung eine Rotation von — 19°,920 bei 100 mm. und einer = 1 gesetzten Dichtigkeit. Wenn man annehmen will, dafs diese Abweichung nur von dem aufgelösten festen Camphor herrühre, wonach der flüssige Camphor also kein Rotationsvermögen besäfse, so ergäbe sich, dafs der letztere 0,58 seines Gewichts an festem Camphor aufgelöst enthält und dafs das zweite Chlorwasserstoff-Tereben kein Rotationsvermögen besitzt.

Digitized by Google

Bromwasserstoff-Verbindungen des Terebens.

Das *erste* Bromwasserstoff-Tereben ist eine farblose Flüssigkeit von 1,021 spec. Gew. bei 24°; es riecht etwas camphorartig, dem Tereben ähnlich. Man erhält es durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in Tereben, Behandeln mit Kreide, zur Entfernung der überschüssigen Säure, mit Thierkohle und Chlorcalcium. Man kann diese drei Operationen zugleich vornehmen, indem man die rohe Verbindung durch Schichten dieser Materien laufen läfst. Die Analyse, wonach die Formel der Verbindung = C_{20} H_{32}, Br H ist, gab:

I. 0,1817 gaben 0,151 Wasser und 0,451 Kohlensäure.
II. 0,234 „ 0,199 „ „ 0,580 „

Diefs entspricht:

	gefunden.		berechnet.
	I.	II.	
20 At. Kohlenstoff . .	68,68 —	68,59 —	68,74
33 „ Wasserstoff .	9,65 —	9,42 —	9,25
1 „ Brom . . .	21,67 —	21,99 —	21,01
	100,00 —	100,00 —	100,00.

Die Verbindung zeigte kein Rotationsvermögen; an der Luft färbt sie sich nach und nach.

Das *zweite* Bromwasserstoff-Tereben erhält man durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in Terpentinöl. Es bilden sich Krystalle von Bromwasserstoff-Camphen, die man bei niedriger Temperatur abfiltrirt. Diese Scheidung ist indessen, ebenso wie bei dem flüssigen Camphor, wegen der leichten Löslichkeit des krystallisirbaren Körpers in dem Bromwasserstoff-Tereben, nur unvollständig. Es ist auch sehr schwer, eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da die Bromwasserstoffsäure immer etwas Bromdampf mit sich führt, welcher die Bildung von

Digitized by Google

Bromtereben bedingt*) Auch ergeben die Analysen, welche zu der Formel $C_{20} H_{32}$, $Br_2 H_2$ führen müssen, immer einen geringen Verlust an Kohlen- und Wasserstoff.

0,370 gaben 0,252 Wasser und 0,722 Kohlensäure.

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	54,04	— 20 —	56,15
Wasserstoff . . .	7,53	— 34 —	7,78
Brom	38,43	— 2 —	36,07.

Die analysirte Verbindung wurde bei — 5° völlig fest; sie war bei einer Temperatur von — 2 bis 3° dargestellt und enthielt wahrscheinlich über die Hälfte ihres Gewichts der festen Bromwasserstoffverbindung.

Das spec. Gewicht dieses Körpers ist bei 21° = 1,279. Zur Beobachtung seines Rotationsvermögens mufs er durch Thierkohle entfärbt werden. Die Rotation für den rothen Strahl war alsdann — 0,15258, was für die Basis der flüssigen Verbindung, wenn sie rein wäre, eine Rotation = 0,23094 geben würde. — Das zweite Bromwasserstoff-Tereben ist an der Luft unveränderlich.

Jodwasserstoffverbindungen des Terebens.

Die *erste* Verbindung erhält man durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure**) in das Tereben; das Gas wird, unter

---

*) Man kann sich sehr leicht ganz reine Bromwasserstoffsäure verschaffen, wenn man Terpentinöl oder besser Tereben mit Brom behandelt. Es bildet sich die Bromverbindung des Terpentinöls oder Bromtereben, und es entweicht ganz farblose Bromwasserstoffsäure, so lange noch unzersetzte organische Materie vorhanden ist. Das Gas färbt sich dagegen stark roth, so wie das Oel oder das Tereben mit Brom gesättigt ist.

**) Da die bekannten Methoden zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure sehr unbequem sind, so gebe ich hier ein Verfahren an, wodurch man sie sehr leicht in grofser Menge erhält. Man verschafft sich zuerst eine Auflösung von Jodwasserstoffsäure, indem man kleine Portionen von Phosphor und Jod, in den vorgeschriebenen

Freiwerden von Wärme, absorbirt und nach der Sättigung hat man eine dunkelrothe Flüssigkeit, die ohne Zweifel Jod aufgelöst enthält; nach Entfernung der überschüssigen Säure durch Kreide, und des Wassers durch Chlorcalcium, gab die Verbindung bei der Analyse:

Kohlenstoff	58,67
Wasserstoff	7,83
Jod	33,50.

Diese führt, wenn man annimmt, dafs darin 2 — 3 pCt. überschüssiges Jod vorhanden waren, zu der Formel $C_{20} H_{32}$, J H. Behandelt man übrigens die Verbindung mit verdünnter Kalilauge, schwachem Weingeist oder Quecksilber, wodurch das aufgelöste Jod entzogen wird, so bleibt eine farblose, sehr angenehm camphorartig riechende Flüssigkeit, von 1,084 spec. Gewicht bei 21°, deren Zusammensetzung folgende ist:

I, 0,311 gaben 0,230 Wasser und 0,685 Kohlensäure.
II. 0,2553 „ 0,186 „ „ 0,561 „

Verhältnissen, mengt und Wasser auf das Produkt der Reaction giefst. In diese Flüssigkeit bringt man alsdann den Phosphor und das Jod, welche man anwenden will, in denselben Verhältnissen, indem man Sorge trägt, das Jod etwas im Ueberschufs zu lassen. Das Jod löst sich in der Jodwasserstoffsäure auf, greift langsam den Phosphor an und das gebildete Jodür zersetzt sich in dem Maafse, als es entsteht. Man hat so einen ganz farblosen, sehr regelmäfsigen Gasstrom, der aber erst einige Minuten nach dem Contact der Materien beginnt. Gegen Ende der Operation mufs erwärmt werden. Es verflüchtigt sich alsdann Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff, welcher die Röhren verstopfen würde, wenn man die Darstellung nicht in einer Retorte vornimmt. Hat man viel Gas nöthig, so bringt man viel Wasser in die Retorte; die saure Auflösung kann alsdann zur Erzeugung einer unbegränzten Menge Gas dienen.

Bei eintägiger Berührung der Körke mit dem Jodwasserstoffgas, bilden sie eine schwarze, rauchende, fast flüssige Masse taucht man sie aber vorher in geschmolzenes Kautschuck, so kann man sich ihrer lange Zeit bedienen.

Digitized by Google

	gefunden. I.	gefunden. II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	60,94 —	60,80 —	20 —	60,59
Wasserstoff . . .	8,21 —	8,07 —	33 —	8,14
Jod	30,85 —	31,13 —	1 —	31,27
	100,00 —	100,00		100,00.

Diese Verbindung verändert sich sehr bald an der Luft, indem sie sich dunkelroth färbt; sie besitzt kein Rotationsvermögen.

Das *zweite Jodwasserstoff-Tereben* kann nur mit Jodwasserstoff-Camphen gemengt erhalten werden. Leitet man Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl, so erhält man eine Flüssigkeit, die selbst bei sehr niedriger Temperatur keine Krystalle giebt. Da die Zusammensetzung des Gemenges indessen genau der Formel $C_{20} H_{32}$, $J_2 H_2$ entspricht, so geht daraus hervor, dafs das zweite Jodwasserstoff-Tereben dieselbe Zusammensetzung besitzt; es ist mit dem Jodwasserstoff-Camphen isomer, ebenso wie der flüssige mit dem festen Camphor.

Chlortereben.

Bei längerer Behandlung von Tereben mit Chlor erhält man einen klebrigen, nach Entfernung des Chlors farblosen, eigenthümlich camphorartig riechenden Körper. Um ihn ganz farblos zu haben, leitet man das Chlor nur sehr langsam hinzu und erkältet gleichzeitig die Flüssigkeit; wenn Sättigung eintritt, so läfst man das Chlor rascher hinzutreten. Es erzeugt sich hierbei sehr viel Salzsäure. Das Chlortereben hat ein spec. Gewicht von 1,360; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20} H_{24} Cl_8$ ausgedrückt.

I. 0,190 gaben 0,080 Wasser und 0,363 Kohlensäure.
II. 0,405 „ 0,172 „ „ 0,651 „

	gefunden. I.		II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	44,12	—	44,44	— 20 —	44,35
Wasserstoff . . .	4,67	—	4,79	— 24 —	4,51
Chlor	51,21	—	50,86	— 8 —	51,14
	100,00	—	100,00		100,00.

Das Chlortereben entsteht also aus dem Tereben, indem in letzterem 8 At. Wasserstoff durch 8 At. Chlor ersetzt werden. Es zeigt keine Rotation.

Beim Erwärmen schwärzt sich das Chlortereben, unter Entwickelung von viel Salzsäure, und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche farblos ist, wenn man langsam operirt, im entgegengesetzten Falle aber zu jeder Zeit der Destillation anders aussieht, indem sie aus dem Rothen ins Indigblaue und Braunschwarze übergeht. In der Retorte bleibt reine Kohle.

Bei dieser Zersetzung destillirt 1) unzersetztes Chlortereben, 2) ein neuer Körper, das *Monochlorotereben*, und 3) eine Chlorwasserstoffverbindung des Terebens über.

Monochlorotereben. — Wenn man diese Destillation über Wasser, welches eine zur Aufnahme der Salzsäure hinreichende Menge Kali enthält, bewerkstelligt, so ist die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium, das Monochlortereben, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}\ H_{28}\ Cl_4$ entspricht.

I. 0,3127 gaben 0,193 Wasser und 0,668 Kohlensäure.
II. 0,300 „ 0,184 „ „ 0,641 „

	gefunden. I.		II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	59,11	—	59,12	— 20 —	59,07
Wasserstoff	6,85	—	6,80	— 28 —	6,76
Chlor . .	34,04	—	34,08	— 4 —	34,17
	100,00	—	100,00		100,00.

Digitized by Google

Dieser Körper ist also Tereben, in welchem nur 4 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt wurden. Destillirt man ihn von Neuem, so erhält man wieder Kohle als Rückstand, Chlorwasserstoffsäure und eine Flüssigkeit, die ihrer Zusammensetzung nach dem zweiten Chlorwasserstoff-Tereben nahe steht. Destillirt man das Chlortereben rasch, so entsteht das letztere wahrscheinlich sogleich, woraus sich die Färbung des Destillats erklärt. — Das Monochlorotereben hat ein spec. Gewicht von 1,137 bei 20°.

Bromtereben.

Brom verhält sich gegen das Tereben wie Chlor; es bildet sich Bromwasserstoffsäure und eine sehr klebrige, rothe Flüssigkeit, die durch Thierkohle theilweise entfärbt wird. Diese Flüssigkeit ist Bromtereben; sein spec. Gewicht ist = 1,978 bei 20°; es hat die Formel $C_{20} H_{24} Br_8$.

I. 0,4715 gaben 0,126 Wasser und 0,471 Kohlensäure.
II. 0,5118 „ 0,138 „ „ 0,515 „

	gefunden. I.		II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff .	27,63	—	27,84	— 20 —	27,30
Wasserstoff .	2,94	—	2,97	— 24 —	2,68
Brom . . .	69,43	—	69,19	— 8 —	69,96
	100,00	—	100,00		100,00.

In der Wärme verhält sich das Bromtereben der Chlorverbindung analog, nur zersetzt sich, bei Luftzutritt, Bromwasserstoffsäure, wodurch etwas Brom frei wird, welches hinreicht, das Product der Destillation zu verändern; im Rückstand bleibt Kohle.

Die Einwirkung des *Jods* auf das Tereben ist nicht so einfach als die des Chlors und Broms. Es erhitzt sich damit, und bei überschüssigem Tereben erhält man eine dunkelgrüne, undurchsichtige Flüssigkeit, in welcher das Jod

nur aufgelöst zu seyn scheint; es setzt sich keine Kohle ab und es entwickelt sich keine Jodwasserstoffsäure.

Erwärmt man Tereben mit überschüssigem Jod, so erhält man Jodwasserstoffsäure und eine sehr klebrige Flüssigkeit, die gleichzeitig mit Jod überdestillirt. Durch Kali wird sie farblos; sie verändert sich aber sehr schnell.

Terebenhydrat. — Dieser Körper scheint sich nicht unter denselben Umständen wie das Hydrat des Terpentinöls zu bilden. Ich stellte zwei Flaschen neben einander, wovon die eine Wasser und Tereben, die andere Wasser und Terpentinöl enthielt. Nach 10 Monaten enthielt letztere den von Dumas beobachteten Körper, während sich in der Flasche mit Tereben nichts geändert hatte; es war nur etwas, durch Luftzutritt, gelb geworden.

Camphen.

Das Camphen ist die Basis des festen künstlichen Camphors. Dumas, Soubeiran und Capitaine haben angenommen, daſs diese Basis mit dem Terpentinöl selbst identisch sey; letztere stützten sich besonders auf das gleiche Rotationsvermögen dieser Körper. Das Camphen ist aus seinen Verbindungen noch nicht dargestellt worden, weil das Terpentinöl, wenn man es aus seinen Verbindungen abscheiden will, eine moleculare Veränderung erleidet und sich in isomere Körper umwandelt.

Das *Chlorwasserstoff-Camphen* ist der künstliche Camphor, dessen Eigenschaften durch die Herren Biot, Thénard, Dumas, Soubeiran und Capitaine ausgemittelt worden sind.

Bromwasserstoff-Camphen erhält man durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in Terpentinöl bis zur vollkommenen Sättigung, als gefärbte, wegen aufgelöster Bromwasserstoffsäure rauchende Flüssigkeit. Läſst man diese über

Digitized by Google

schüssige Säure an der Luft verdampfen, so setzen sich nach einiger Zeit Krystalle ab; durch Erkälten unter 0° erhält man mehr davon. Um sie rein zu erhalten, muſs man sie pressen, in Alkohol lösen und nach der Destillation nochmals stark pressen. Sie gleichen dann in dem Geruch und der Form dem künstlichen Camphor. Ihre Formel ist $C_{20} H_{32}, Br_2 H_2$.

I. 0,269 gaben 0,192 Wasser und 0,545 Kohlensäure.
II. 0,3537 „ 0,254 „ „ 0,716 „

	gefunden. I.	gefunden. II.	At.	berechnet.
Kohlenstoff . . .	56,07 —	56,05 —	20 —	56,24
Wasserstoff . . .	7,94 —	7,97 —	34 —	7,81
Brom	35,99 —	35,99 —	2 —	35,99
	100,00 —	100,00		100,00.

Die alkoholische Auflösung dieses Körpers färbt sich an der Luft roth, indem Brom frei wird. Das Chlorwasserstoff-Camphen bleibt, unter denselben Umständen, unverändert. Das Camphen hat noch, in der Bromwasserstoffverbindung, sein Rotationsvermögen, wenigstens fand ich es = — 0,4264.

Jodwasserstoff-Camphen. — Durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl, erhält man eine dunkelgefärbte, schwere, rauchende Flüssigkeit, welche, nach Entfernung der überschüssigen Säure durch Kreide und des Wassers durch Chlorcalcium, unter 0° keine Krystalle absetzt. Sie enthält 2 — 3 pCt. Jod in Auflösung, wovon man sie durch Behandlung mit Kalilauge, schwachem Weingeist oder Quecksilber befreit. Sie ist dann völlig farblos und nach der Formel $C_{20} H_{32}, J_2 H_2$ zusammengesetzt.

I. 0,367 gaben 0,210 Wasser und 0,610 Kohlensäure.
II. 0,4305 „ 0,260 „ „ 0,737 „

Digitized by Google

	gefunden.		At.	berechnet.
	I.	II.		
Kohlenstoff . .	45,99 —	46,36 —	20 —	46,0
Wasserstoff . .	6,35 —	6,50 —	34 —	6,4
Jod	47,66 —	47,08 —	2 —	47,6
	100,00 —	100,00		100,0.

Diese Verbindung zersetzt sich sehr schnell an der Luft, indem sie unter Absorbtion von Sauerstoff fast schwarz wird. Es setzt sich daraus Jod ab. Kali entzieht ihr nach und nach ihre Säure, aber auch bei wiederholten Destillationen nicht vollständig. Beim Erhitzen färbt sie sich und es destillirt, neben Jod und Jodwasserstoffsäure, eine Flüssigkeit über.

Ihr spec. Gewicht ist 1,0507 bei 15°, das Rotationsvermögen annähernd = — 0,1597 für den gelben Strahl.

Chlorcamphen. — Es entsteht durch die nur langsam vor sich gehende Einwirkung von Chlor auf Chlorwasserstoff-Camphen oder künstlichen Camphor. Es ist zuerst flüssig, durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt, geht aber, unter Freiwerden von Salzsäure, in einen krystallisirbaren Körper über, von schwachem Geruch nach Aepfeln, und in dem Ansehen dem künstlichen Camphor ähnlich. Es ist nicht immer leicht ein flüssiges Produkt zu erhalten, da dieses sich, selbst in einer Atmosphäre von Chlorgas, sehr leicht zersetzt. Der feste Körper ist das Chlorcamphen, $C_{20} H_{24} Cl_8$.

I. 0,244 gaben 0,105 Wasser und 0,389 Kohlensäure.
II. 0,242 „ 0,105 „ „ 0,387 „

	gefunden.		At.	berechnet.
	I.	II.		
Kohlenstoff . .	44,28 —	44,24 —	20 —	44,35
Wasserstoff . .	4,78 —	4,81 —	24 —	4,51
Chlor	50,94 —	50,95 —	8 —	51,15
	100,00 —	100,00		100,00.

Digitized by Google

Bei der Bildung des Chlorcamphens wirkt das Chlor auf die Basis des künstlichen Camphors, indem, unter Entwicklung von $Cl_8 H_8$, die Verbindung $C_{10} H_{24} Cl_8$, $Cl_2 H_2$ entsteht, welche flüssig ist. Diese zersetzt sich nachher, unter Entwickelung von Salzsäure, in den festen Körper $C_{20} H_{24} Cl_8$.

Das spec. Gewicht des Chlorcamphens ist 1,50 bei 8°; es besitzt kein Rotationsvermögen, schmilzt bei 110 — 115° ohne sich zu verflüchtigen; bei weiterem langsamen Erhitzen destilliren, neben Salzsäure, feste und flüssige Produkte über. Die festen bestehen aus Chlorcamphen, welches durch die Salzsäure mit übergerissen wird, und einem Gemenge zweier Körper, deren einer wahrscheinlich die Formel $C_{10} H_{16} Cl_4$ hat, der andere ist fester, künstlicher Camphor. Die flüssigen Produkte sind identisch mit denen, welche man bei der Destillation des Chlorterebens erhält.

Einwirkung des Chlors auf Terpentinöl.

Das Terpentinöl absorbirt Chlor und verbindet sich mit ihm unter Freiwerden von Wärme und Salzsäure; man erhält als Resultat der Einwirkung eine sehr klebrige, farblose, eigenthümlich camphorartig riechende und zugleich süfs und bitter schmeckende Flüssigkeit, welche dasselbe spec. Gewicht (1,360 bei 15°) und dieselbe Zusammensetzung, wie das Chlorterehen besitzt.

I. 0,709 gaben 0,307 Wasser und 1,130 Kohlensäure.
II. 0,525 „ 0,229 „ „ 0,841 „
0,587 „ 0,287 Chlorsilber = 50,45 pCt. Chlor.

	gefunden. I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	44,45	—	44,22	—	20	—	44,35
Wasserstoff	4,80	—	4,77	—	24	—	4,51
Chlor	50,75	—	51,01	—	8	—	51,14
	100,00	—	100,00	—			100,00

Die Rotation dieses Körpers ist von der aller Verbin-

dungen des Terpentinöls, dessen Verhalten zum polarisirten Lichte man bis jetzt beobachtet, ganz verschieden. Die Chlorverbindung lenkt den Strahl nach Rechts ab, während das Terpentinöl und seine anderen Verbindungen ihn nach Links drehen. Die Rotation ist bei 78mm. + 3,075, woraus sich für den gelben Strahl ein Rotationsvermögen von + 0,2854 ergiebt.

Beim Erhitzen verhält sich die Chlorverbindung des Terpentinöls, wie ein Gemenge von Chlorcamphen und Chlorterében. Es bleibt Kohle zurück, während Salzsäure und feste und flüssige Produkte übergehen.

Bromverbindung des Terpentinöls. — Terpentinöl und Brom verbinden sich mit einander unter Bildung von Salzsäure und einer dunkelrothen, rauchenden, klebrigen, sehr schweren Flüssigkeit, die durch Thierkohle etwas entfärbt wird. Nach Entfernung der Säure durch Kreide und des Wassers durch Chlorcalcium hat man eine Flüssigkeit von 1,975 spec. Gewicht bei 20°, welches dasselbe, wie das des Bromterebens ist.

I. 0,540 gaben 0,148 Wasser und 0,545 Kohlensäure
II. 0,5095 „ 0,135 „ „ 0,511 „

	gefunden. I.		II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	27,92	—	27,94	—	20	—	27,36
Wasserstoff	2,09	—	3,01	—	24	—	2,68
Brom	69,19	—	69,05	—	8	—	69,96
	100,00	—	100,00	—			100,00.

Diese Verbindung lenkt das polarisirte Licht ebenfalls rechts ab.

Jod verhält sich gegen Terpentinöl genau wie gegen Terében. Ein Ueberschuſs von Oel löst das Jod in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe auf, beim Erwärmen und einem Uebersehuſs von Jod entwickelt sich Jodwasserstoff-

Digitized by Google

säure und es destillirt eine schwärzliche, klebrige Flüssigkeit, die durch Kali entfärbt wird.

Fluorwasserstoffsäure scheint sich mit Terpentinöl nicht zu verbinden; das Oel färbte sich nur gelb, ohne sein Rotations-Vermögen zu ändern. Ebenso verhält sich Kieselfluorwasserstoffsäure und concentrirte Essigsäure.

Destillirt man Terpentinöl, Schwefelsäure und essigsaures Kali zusammen, so erhält man Essigsäure, schweflige Säure, Tereben und Colophen. Glasartige Phosphorsäure zersetzt das Terpentinöl nicht merklich; es färbte sich nur roth.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Oel zersetzt, ein Gemenge beider Körper entzündet sich bekanntlich. Als Produkt der Einwirkung einer schwächeren Säure fand ich Essigsäure. Selbst sehr verdünnte Salpetersäure verändert das Terpentinöl bei längerem Kochen in eine harzartige Substanz, welche, dem Geruch nach, Ameisensäure enthält. Während der Reaction entwickelt sich Stickgas, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Durch salpetrige Säure wird das Oel in ein schwarzes, harzartiges, brüchiges Produkt verwandelt, indem gleichzeitig ein rothes, nach Terpentin- und Bittermandelöl riechendes Oel überdestillirt.

Kohlensäure wirkt auf Terpentinöl nicht in der Kälte ein; in einer der dunkeln Glühhitze nahen Temperatur geht aber damit eine Zersetzung vor sich, es entstehen brenzliche Produkte, neben einer dem Aceton ähnlichen, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Flüssigkeit, und Kohlenoxyd und Wasser. — Kali verbindet sich nicht mit dem Oel.

Colophen. — Es entsteht, wie das Tereben, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl. Mischt man beide vorsichtig, so entsteht, wie schon erwähnt, schweflige Säure und Tereben. Das Colophen geht erst über 200° als ein hellgelbes, klebriges Oel über, welches durch wiederholte Destillation für sich von Harz und dann durch Destil-

Digitized by Google

lation über eine Legirung von Antimon und Kalium von Schwefel befreit wird.

Das Colophen ist farblos im durchfallenden Lichte, im auffallenden Lichte zeigt es eine dunkel indigblaue Farbe; sein spec. Gewicht ist bei 9° = 0,940; es ist isomer mit Terpentinöl.

I. 0,1985 gaben 0,206 Wasser und 0,634 Kohlensäure.
II. 0,1944 „ 0,2045 „ „ 0,622 „

	gefunden. I.		gefunden. II.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	88,38	—	88,48	—	20	—	88,5
Wasserstoff	11,52	—	11,67	—	32	—	11,5
	99,90	—	100,15				100,0.

Sein Siedpunkt liegt zwischen 310 und 315°; das spec. Gewicht des Dampfes wurde = 11,13 gefunden, was aber wahrscheinlich zu hoch ist. Wäre es 9,520, so hätte der Dampf die doppelte Dichte, wie der des Terpentinöls.

Die Bildung des Colophens erklärt sich folgendermafsen: Bei der Berührung des Terpentinöls mit der Säure entsteht schwefelsaures Camphen und schwefelsaures Tereben oder, da letzteres wahrscheinlich nicht bestehen kann, Tereben; zugleich wird schweflige Säure, Schwefel, Wasser und Kohle oder ein kohlenstoffreicher Körper frei. Das unzersetzte Tereben destillirt über. Das schwefelsaure Camphen zersetzt sich dann seinerseits unter denselben Umständen, man erhält aber dann kein Camphen, sondern durch eine moleculare Modification einen damit isomeren Körper, das Colophen, ähnlich, wie bei der Destillation des künstlichen Camphors über Kalk nicht Camphen, sondern eine Flüssigkeit, das Camphilen, erhalten wird, welche kein Rotationsvermögen mehr besitzt.

Das Colophen entsteht ferner noch in beträchtlicher Menge bei rascher Destillation von Colophonium, wobei man gleichzeitig Wasser und einen kohligen Rückstand er-

Digitized by Google

hält. Es ist aber dann immer gelb gefärbt und selbst nach wiederholten Destillationen colophoniumhaltig. Destillirt man Colophonium über Antimonkalium, so entwickelt sich Wasserstoff und man erhält Colophen und einen Körper, der noch reicher an Kohlenstoff ist, als letzteres.

Bei allen Destillationen des Colophoniums bildet sich gleichzeitig mit dem Colophen ein mit diesem gleich zusammengesetzter Körper, welcher wahrscheinlich Tereben ist. Er ist flüssig und zeigt, weil ihm noch Colophonium beigemengt ist, eine Rotation nach Rechts. Bekanntlich hat Unverdorben in dem Colophonium zwei saure Harze, die Pinin- und die Sylvinsäure, nachgewiesen; das eine kann dann, als Oxyd des Camphens betrachtet, bei der Destillation das Colophen liefern, während aus dem anderen, als dem Oxyd des Terebens, der flüssige Körper, Tereben, entstände.

Das Colophen absorbirt salzsaures Gas unter Erwärmung, durch Kreide läfst sich aber alle Säure wieder entfernen. Die rohe Verbindung ist schön indigblau.

Mit Chlor verwandelt sich das Colophen, ohne Gasentwickelung, in ein dem Colophonium ähnliches Harz, welches in absolutem Alkohol löslich und in kleinen, gelben Nadeln krystallisirbar ist. Ihre Analyse gab nahezu die Formel $C_{40}\ H_{64}\ Cl_8$. Bei weiterer Behandlung mit Chlorgas, im geschmolzenen Zustande, entwickelt sich Salzsäure und man erhält eine gelbe, an Chlor reichere Verbindung, die beim Erhitzen in Kohle, Salzsäure, Colophen und Chlorwasserstoff-Colophen zu zerfallen scheint.

Wir haben bis jetzt gesehen, dafs bei jeder Zersetzung des Terpentinöls ein neuer, damit isomerer Körper entsteht, welcher aber eine chemische oder physikalische Eigenschaft darbietet, welche ihn von dem Oele unterscheiden läfst, wie sich dies am auffallendsten zwischen Terpentinöl und

Digitized by Google

dem von Oppermann durch Destillation des künstlichen Camphors über Kalk erhaltenen Körper zeigt.

Soubeiran und Capitaine haben zur Bezeichnung der Körper, welche man durch Destillation des künstlichen Camphors oder des Chlorwasserstoff-Terebens über Kalk erhält, die Endung *ilen* vorgeschlagen; ich schlage diese Endung für alle diese Körper von secundärer Bildung vor und nenne also die von Oppermann entdeckte Verbindung *Camphilen* und die durch Behandlung des Chlorwasserstoff-Colophens mit Kalk erhaltene *Colophilen*.

Das *Camphilen* bildet mit Jodwasserstoff eine flüssige Verbindung, mit Brom eine feste. Es enthält immer Colophen, namentlich wenn zu seiner Reinigung Antimonkalium angewendet wurde.

Terebilen. Ich erhielt diesen Körper durch Zersetzung von Jodwasserstoff-Tereben mit Kali in der Wärme und Rectification über Antimonkalium. Sein spec. Gewicht ist bei $21^{\circ} = 0{,}843$, es hat dieselbe Zusammensetzung und Dampfdichte, wie das Terpentinöl, wie dies auch schon Soubeiran und Capitaine für das aus Chlorwasserstoff-Tereben dargestellte Terebilen gefunden haben.

Colophilen erhält man durch Destillation von rohem Chlorwasserstoff-Colophen über Baryt. Es scheint nicht den bei dem Colophen beobachteten Dichroismus zu besitzen.

In der nachstehenden Tabelle sind die in dieser Abhandlung erwähnten Verbindungen übersichtlich zusammengestellt; man bemerkt beim ersten Blicke auf dieselbe, dafs die Körper, welche Terpentinöl enthalten, so wie das Oel selbst, eine Rotation nach Links, dafs die durch eine moleculare Veränderung des Oels entstandenen gar keine Rotation, und dafs endlich die Gemenge oder Verbindungen beider eine Rotation nach Rechts zeigen.

Verbindungen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Dampfdichte.	Rotationsvermögen der Verbindung.	Rotationsverm. d. organ. Subst.	Physikal. Beschaffenheit.
Camphen oder Terpentinöl . .	C_{20} H_{32}	0,860 b. 20°	4,673	— 0,430	— 0,430	flüssig.
Chlorwasserstoff-Camphen . .	C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2 .	„	„	— 0,34072	— 0,430	fest.
Bromwasserstoff- — . .	C_{20} H_{32}, Br_2 H_2 . .	„	„	— 0,2282	— 0,430	fest.
Jodwasserstoff- — . .	C_{20} H_{32}, J_2 H_2 . .	1,5097 b. 15°	„	— 0,2236 ?	— 0,430 ?	flüssig.
Chlorcamphen	C_{20} H_{24} Cl_8 . . .	1,50 —	„	0	0	fest.
Chlorwasserstoff-Chlorcamphen	C_{20} H_{24} Cl_8, Cl_2 H_2	„	„	0	0	flüssig.
Terebeu	C_{20} H_{32}	0,864 b. 8°	4,763	0	0	flüssig.
I. Chlorwasserstoff-Terebeu .	C_{20} H_{32}, Cl H . .	0,902 b. 20°	„	0	0	flüssig.
I. Brom- — — .	C_{20} H_{32}, Br H . .	1,021 b. 24°	„	0	0	flüssig.
I. Jod- — — .	C_{20} H_{32}, J H . .	1,084 b. 21°	„	0	0	flüssig.
II. Chlor- — — .	C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2 .	1,017	„	0	0	flüssig.
II. Brom- — — .	C_{20} H_{32}, Br_2 H_2 .	1 279 b. 21°	„	0	0	flüssig.
II. Jod- — — .	C_{20} H_{32}, J_2 H_2 . .	1,509 b. 15°	„	0	0	flüssig.
Chlorterebeu	C_{20} H_{24} Cl_8 . . .	1,360 b. 15°	„	0	0	flüssig.
Monochloroterebeu	C_{20} H_{28} Cl_4 . . .	1,337 b. 20°	„	0	0	flüssig.
Bromtereben	C_{20} H_{24} Br_8 . . .	1,978 b. 20°	„	0	0	flüssig.
Colopheu	C_{40} H_{64}	0,939 b. 25°	1,526 ?	0	0	flüssig.
Chlorwasserstoff-Colophen . .	C_{40} H_{64} Cl H ? . .	„	„	0	0	flüssig.
Chlorcolophen	C_{40} H_{48} Cl_{16} . . .	„	„	0	0	fest.
Monochlorcolophen	C_{40} H_{56} Cl_8 . . .	„	„	0	0	fest.
Camphilen	C_{20} H_{32}	0,860	4,763	0	0	flüssig.
Chlorwasserstoff-Camphilen . .	C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2 .	„	„	0	0	
Terebilen	C_{20} H_{32}	0,860	4,763	0	0	
		0,843 b. 25°	„	0	0	
Colophilen	C_{20} H_{32}	„	„	0	0	flüssig.
Chlorverbindung des Terpentinöls	C_{20} H_{24} Cl_8 . . .	1,36 b. 15°	„	+ 0,02354	+ 0,0786	flüssig.
Bromverbindung des —	C_{20} H_{24} Br_8 . . .	1,975 b. 20°	„	+ 0,024 ?	+ 0,08 ?	flüssig.
Colophonium	C_{40} H_{64} O_4 . . .	„	„	+ 0,10864	+ 0,135	fest.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXV. p. 37.)

Notiz über das Bergamottöl.

Die Angabe von Soubeiran und Capitaine*), dafs das Bergamottöl ein Gemenge von mehreren Oelen sey, hat ihre vollkommene Richtigkeit.

Das Oel, welches bei Ohme's Untersuchung**), bei fractionirter Destillation des rohen Oels mit Wasser, zuerst übergegangen war, enthielt nur 2½ pCt. Sauerstoff. Es bestand aus:

Kohlenstoff	85,7
Wasserstoff	11,7
Sauerstoff	2,6.

Ohme nahm nachher zur näheren Untersuchung nur diejenige Portion, die einen constanten Siedepunkt zu haben und nicht weiter in andere Oele theilbar zu seyn schien.

W.

Notiz über die Naphtalinschwefelsäuren.

Wenn man Naphtalin in 90° heifser, höchst concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auflöst, und das dicke Liquidum, welches in verschlossenen Gefäfsen liquid bleibt, an der Luft offen stehen läfst, so erstarrt es nach einigen Tagen zu einer schmutzig-violetten, ganz festen Masse. Die noch anhängende freie Schwefelsäure läfst sich durch Pressen zwischen Löschpapier oder auf einem trocknen porösen Ziegelstein grofsentheils entfernen. Die Masse wird dann ziemlich weifs, und man erkennt, dafs sie aus feinen talk-

*) Annalen Bd. XXXV. S. 313.

**) Ebend. XXXI. S. 316.

Digitized by

artigen Schuppen besteht. In Wasser ist sie vollständig und sehr leicht löslich; eben so in Alkohol; an der Luft wird sie feucht von der anhängenden Schwefelsäure. Mit Basen gesättigt, liefert sie zweierlei Salze mit den Eigenschaften, welche die naphtalin- und die naphtin-unterschwefelsauren Salze characterisiren. Das Erstarren der Auflösung des Naphtalins in Schwefelsäure an der Luft wird also durch Wasseranziehung aus letzterer bedingt, und beruht auf der Bildung von krystallisirter *wasserfreier* Naphtalin- und Naphtin-Unterschwefelsäure. Die Zumischung einer kleinen Menge von Wasser bewirkt dasselbe Erstarren.

W.

Darstellung des Veratrumsäure-Aethers;

von Dr. *Heinrich Will.*

Von der von Merck*) in dem Sabadillsamen entdeckten Veratrumsäure war bis jetzt nur die von Schrötter**) ausgemittelte Zusammensetzung des Hydrats der Säure und des Silbersalzes bekannt. Ich suchte mit einer kleinen mir zu Gebote stehenden Portion der Säure die Aethyloxydverbindung darzustellen, um durch ihre Analyse die Zusammensetzung der Säure aufser allen Zweifel zu setzen.

Man erhält den Veratrumsäure-Aether leicht, wenn man die Säure in starkem Alkohol auflöst und die nicht zu concentrirte Auflösung, unter Erwärmung, mit salzsaurem Gas sättigt. War die Auflösung der Säure in Alkohol zu concentrirt, so scheidet sich beim Einleiten des salzsauren

*) Diese Annalen Bd. XXIX. S. 188.

**) Ebendas S. 100.

Digitized by Google

Gases unveränderte Säure ab. Man destillirt endlich das überschüssige salzsaure Gas und den Chlorwasserstoffäther ab und vermischt den Rückstand mit Wasser, wo sich das veratrumsaure Aethyloxyd als eine dicke, ölartige Flüssigkeit abscheidet, die nur nach und nach und namentlich beim Waschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron erstarrt. Sie wird, nach dem Waschen bis zur Entfernung der sauren Reaction, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Der Aether bildet dann eine feste, strahlig-krystallinische, leicht zerreibliche Masse, die schon beim Erwärmen unter Wasser, bei 42° C., schmilzt und beim Erkalten wieder erstarrt. Er ist fast geruchlos, schmeckt etwas bitterlich, brennend, schwach aromatisch; löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der letzteren Auflösung in sternförmig gruppirten, glänzenden Nadeln. Er ist nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig und verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender gelber Flamme. Liefert beim Erhitzen mit Kali Dämpfe von Alkohol. — Sein spec. Gewicht ist bei 18° C. = 1,141.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Aethers gab folgende Resultate:

I. 0,334 gaben 0,198 Wasser und 0,760 Kohlensäure.
II. 0,465 „ 0,279 „ „ 1,056 „

Dieß entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	62,91	—	62,79
Wasserstoff	6,58	—	6,66
Sauerstoff	30,51	—	30,55
	100,00	—	100,00

und giebt folgende theoretische Zusammensetzung:

Digitized by Google

			in 100 Theilen:
22 At. Kohlenstoff . . .	1681,57	—	63,30
28 „ Wasserstoff . . .	174,71	—	6,59
8 „ Sauerstoff	800,00	—	30,11
	2656,28	—	100,00.

Der Veratrumsäure-Aether besteht also, analog den meisten zusammengesetzten Aetherarten, aus 1 At. wasserfreier Säure, $C_{18} H_{18} O_7$, und 1 At. Aethyloxyd, $C_4 H_{10} O$.

Ueber Concretionen, welche sich im Blinddarm eines Pferdes gebildet hatten;

von *E. Schweikert*, Apotheker in Dingelstädt.

Der Güte des Herrn Oekonomie-Verwalter Rudolph verdankte ich einige Concretionen, welche sich beim Oeffnen eines vermeintlich an Verstopfung gestorbenen Fuhrmannspferdes in grofser Menge (¼ Berliner Metze) vorgefunden hatten.

Es waren steinartige Bildungen von der Gröfse und Form eines kleinen Vogel- bis Taubeneies; äufserlich von bläulich-olivengrüner Farbe und von glatt polirter Oberfläche; im Bruch zeigten sie deutlich concentrische krystallinische Schichten von theils hellerer, theils dunklerer Farbe, und merkwürdiger Weise hatte *jeder* derselben einen Kern von *Metall* (Eisen und Messing), theils in der Form einer *starken Nadel*, einer *Nagelspitze*, theils in der Form eines *Streifchens Blech*, welche sich sämmtlich durch die Längenachse des Ovals erstreckten. Nur in einem einzigen der Steine bildete den Kern ein kleiner *Kiesel*.

Die Masse war leicht zu zerbröckeln und gab zerrieben

ein schmutzig gelblich-weifses Pulver, welches sich bestehend zeigte aus reiner *phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde*, gemengt mit etwas thierischer Substanz.

Es stimmen daher auch diese Concretionen mit der von Berzelius (Lehrb. d. Chemie Bd. IX. S. 356 neueste Auflage) angegebenen Zusammensetzung früher untersuchter Concretionen aus dem Blinddarm grasfressender Thiere, so wie mit der Zusammensetzung der von Marcet untersuchten derartigen Steine von Säugethieren (Pharmac. Centralbl. 1839. S. 78.) vollkommen überein; doch war keiner der nebenbei von Wurzer (Pharmac. Centralbl. 1838. S. 803.) in einer Inkrustation eines Stückes Feuerschwamm, im Darme eines Pferdes gebildet, beobachteten Bestandtheile in den vorliegenden zugegen.

Der aus Eisen und Messing bestehende Kern mag vielleicht von dem Pferde von der mit Blech beschlagenen Krippe abgenagt und mit dem Futter verschluckt worden seyn.

Verfahren zur Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure;

von Dr. *R. W. Glover* in Newcastle.

Festes Brom- und Jodbarium werden von Schwefelsäure unter Entwickelung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure zersetzt, ohne dafs hierbei Jod frei wird. Der Verfasser schlägt defshalb diese Salze zur Darstellung der obigen Wasserstoffsäuren vor.

(The Athenaeum October 1840. p. 772.)

Neues, mittelst Jod und Aetznatron erhaltenes Salz;

von *Fr. Penny*.

Bei Untersuchung der Einwirkung von Jod auf kohlensaures Natron wurde ein Salz erhalten, welches in regelmäßigen sechsseitigen Prismen krystallisirte und welches bei der Analyse Natrium, Jod und Sauerstoff in Verhältnissen gab, die keiner bekannten Verbindung dieser Elemente entsprechen. Dasselbe Salz erhielt man durch Auflösen von Jod in ätzendem Natron und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Das Salz wurde zuerst für die von Mitscherlich beschriebene Verbindung, $Na\,J_2 + Na\,O,\,J_2\,O_5 + 20\,H_2O$ gehalten, die Analyse gab indessen davon abweichende Resultate.

Das Salz ist weiss, geruchlos, von scharfem, salzigem Geschmack, löslich in kaltem und heissem Wasser und wird durch Alkohol zersetzt in jodsaures Natron und Jodnatrium. Es efflorescirt an der Luft, wird durch Hitze leicht zersetzt, indem zuerst viel Wasser, später Sauerstoff mit einer Spur Jod weggeht. Die gegen Pflanzenfarben ganz neutrale Auflösung wird durch essigsaures Bleioxyd citrongelb, durch salpetersaures Silberoxyd gelblich und durch salpetersaures Quecksilberoxyd schön hellgelb gefällt. Es bringt in einer Stärkeauflösung keine Veränderung hervor, wird aber augenblicklich durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, unter Fällung von Jod, zersetzt. Von ersterer Säure wird es ganz in Chlornatrium verwandelt.

Bei der Bildung dieses Salzes aus Jod und Aetznatron beobachtete man, dass sich beim freiwilligen Verdampfen der Auflösung lange, prismatische Krystalle von jodsaurem

Natron absetzten, die sich bei längerem Stehen wieder auflösten und durch das neue Salz ersetzt wurden. Diese Aenderung war bei einem Versuche sehr deutlich zu beobachten. Gewöhnlich ist es der Fall, dafs sich bei der Bereitung dieses Salzes zuerst jodsaures Natron absetzt; nach anderen Versuchen scheint es aber nothwendig zu seyn, dafs die Auflösung Jodnatrium im Ueberschufs enthalte und concentrirt sey, wenn das Salz sich bilden soll. Löst man es in Wasser auf und läfst freiwillig verdampfen, so setzen sich Krystalle von jodsaurem Natron ab, aber nur wenig von dem neuen Salz.

Man erhält die neue Verbindung ebenfalls, wenn man eine gesättigte Auflösung von Jodnatrium mit Krystallen von jodsaurem Natron einige Tage in Berührung läfst. Die Krystalle lösen sich alsdann auf und an ihrer Stelle bilden sich die des neuen Salzes.

Die Formel $Na_5 J_{10} O_{12} + 38 H_2 O$ stimmte am besten mit den analytischen Resultaten, wornach es, als eine Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron betrachtet, auch durch $3 Na J_2 + 2 (Na O, J_2 O_5) + 38 H_2 O$ ausgedrückt werden kann. Nach dieser Ansicht wäre es das Sesquijodid des jodsauren Natrons.

(The Athenaeum October 1840. p. 823.)

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf chlorsaures, jodsaures und bromsaures Kali und Natron;

von *Demselben.*

Die vorliegende Mittheilung enthält die Resultate einiger Versuche, die in der Absicht unternommen wurden,

Digitized by

eine weitere Bestätigung von der Richtigkeit der Untersuchungen über die Aequivalent-Zahlen zu erhalten. Obschon dieser Zweck nicht erreicht wurde, so sind die Resultate doch, als neu, der Mittheilung werth.

Um die Einwirkung der Salpetersäure auf chlorsaures Kali zu untersuchen, wurde ein bekanntes Gewicht des Salzes in einer Retorte mit einer gemessenen Quantität der Säure gemischt und das Gemische im Sandbade erwärmt; sobald als es warm wird, entwickelt sich ein Gemenge von Chlor- und Sauerstoffgas und das chlorsaure Salz verschwindet nach und nach. Die Auflösung wurde dann zur Trockene verdampft. Der Salzrückstand war ein Gemenge von überchlorsaurem und salpetersaurem Kali, in dem Verhältnifs von 3 At. des letzteren auf 1 At. des ersteren. Die Reaction ginge hiernach auf folgende Art vor sich:

$$4\,(K\,O,\,Cl_2\,O_5) + 3\,N_2\,O_5 = K\,O,\,Cl_2\,O_7 + 3\,K\,O,\,N_2\,O_5 + Cl_6 + O_{12}.$$

Das Verhalten der Salpetersäure gegen chlorsaures Kali ist demnach verschieden von dem der Schwefelsäure auf dasselbe Salz. Mit Salpetersäure zersetzt sich das Salz ruhig, indem sich Chlor und Sauerstoff unverbunden abscheiden, während durch Schwefelsäure diese Gase im verbundenen Zustande, als chlorige Säure, sich entwickeln. Zur Darstellung von überchlorsaurem Kali ist die Salpetersäure defshalb vorzuziehen, da dann die heftigen Verpuffungen vermieden werden, welche mit Schwefelsäure so leicht eintreten.

Chlorsaures Natron verhält sich gegen Salpetersäure ebenso, wie das Kalisalz; es entwickelt sich ein Gemenge von Chlor- und Sauerstoffgas und aus je 4 At. chlorsaurem Natron entstehen 3 At. salpetersaures und 1 At. überchlorsaures Salz.

Das überchlorsaure Natron ist leicht löslich, bildet kleine,

rhombische Krystalle, wird durch Hitze leicht zersetzt, durch Salzsäure aber nicht angegriffen; es zerfliefst an der Luft.

Jodsaures Kali oder Natron verhalten sich gegen Salpetersäure ganz anders, als chlorsaure Salze. Kocht man jodsaures Kali einige Zeit mit einem Ueberschufs von Salpetersäure, so wird es in Kali und Jodsäure zersetzt, indem ersteres sich mit Salpetersäure verbindet und Jodsäure in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen niederfällt. Verdampft man dann die saure, die Jodsäure enthaltende Salpeterlösung, so tritt eine Reaction ein, indem die Jodsäure die Hälfte des Salpeters zersetzt, Salpetersäure in Freiheit setzt und sich mit dem Kali zu zweifach jodsaurem Kali vereinigt. Diese Zersetzung ist vollständig, wenn das Gemenge trocken ist; es besteht dann aus salpetersaurem und zweifach jodsaurem Kali. Erhitzt man weiter, so tritt wieder Zersetzung ein, indem die Jodsäure alle Salpetersäure austreibt, die sich als salpetrige Säure und Sauerstoffgas entwickelt und es bleibt neutrales jodsaures Kali zurück. Durch Zusatz von neuer Salpetersäure zu diesem jodsauren Salze lassen sich, bei geeigneter Temperatur, dieselben Veränderungen wieder hervorrufen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf jodsaures Natron wurde ein zweifach jodsaures Salz und bei Zusatz von einem beträchtlichen Ueberschufs an Salpetersäure zu einer Auflösung des neutralen Salzes ein dreifach jodsaures Natron erhalten. Beide Salze sind wasserfrei. Das zweifach jodsaure Kali enthält 1 At. Wasser.

Jodsaures Natron krystallisirt, je nach der Concentration der Auflösung, mit einem verschiedenen Wassergehalt. Aus einer heifsen concentrirten Auflösung fällt das Salz in nadelförmigen Büscheln nieder und diese Krystalle enthalten 2 At. Wasser. Ist die Auflösung verdünnt, so erhält man lange vierseitige Prismen, welche 6 At. Wasser enthalten. Ver-

dampft eine Auflösung von jodsaurem Natron freiwillig, so entstehen grofse, unregelmäfsige Prismen, mit 10 At. Wasser, welche an der Luft rasch verwittern, unter Verlust von 8 At. Wasser.

Bromsaures Kali zeigt gegen Salpetersäure ebenfalls ein anderes Verhalten, als das chlorsaure Salz. Es entsteht hierbei weder überbromsaures noch doppelt-bromsaures Kali, sondern nur Salpeter. Die Salpetersäure scheidet alle Bromsäure ab, welche in dem Moment ihres Freiwerdens in Brom und Sauerstoff zerfällt.

Das Verhalten dieser drei Salze gegen Salpetersäure giebt ein Mittel an die Hand, sie leicht von einander zu unterscheiden.

(The Athenaeum October 1840 p. 798.)

Eine kleine Notiz zur Construction einiger Volta'schen Apparate;

von Professor *Bolley* in Aarau.

Bei Versuchen mit einem constant wirkenden Volta'schen Apparate nach der Construction von Bird *), wobei statt Kochsalzlösung in der Zinkzelle sehr verdünnte Salzsäure angewendet worden, oder mit Böttger's sehr zweckmäfsiger Vorrichtung zu Erzeugung galvanoplastischer Gegenstände bemerkte ich, dafs der Kupferdraht, an welchen im ersten Apparat die amalgamirte Zinkplatte gelöthet ist und welcher im Böttger'schen als Träger derselben dient, noch eine andere Rolle spiele, denn als blofser Leitungsdraht zu dem Element jenseits der porösen Wand. Es entwickeln sich nämlich an demselben reichlich Wasserstoffgasblasen.

*) Vergl. Poggend. Annal. Bd. XLVII. S. 480.

Digitized by

Er wirkt auf das amalgamirte Zink in der Zelle, worin sich die verdünnte Säure befindet, als negatives Volta'sches Element und veranlafst durch diese besondere Eigenschaft Zerlegung von Wasser.

Dafs diese Nebenfunction, die der Kupferdraht in dem Apparat übernimmt, zur Dienstleistung des letzteren nothwendig sey, konnte von vornherein bezweifelt werden; ist aber dieser Einfluſs desselben für die Wirksamkeit des Apparates nicht gefordert, so ist derselbe deſshalb sogar *schädlich*, weil er durch schnelleres Verzehren des Zinks die Wirkungsdauer der Vorrichtung verkürzen muſs, — und gleichmäſsige, lange dauernde Thätigkeit des Apparates ist ja sein gröfster Vorzug.

Ich sann auf Mittel, den Draht so zu disponiren, dafs er nur als metallischer Leiter diene und fand in folgendem einfachen Versuch bald den Wegweiser zu meinem Ziele.

In eine sehr verdünnte Schwefelsäure, worin amalgamirtes Zink für sich allein nicht, aber mit einem Stückchen Kupferdraht berührt, sogleich angegriffen wurde, legte ich eine kleine amalgamirte Zinkplatte. Ich amalgamirte das eine Ende des Kupferdrahts, berührte mit diesem das Zink und so erfolgte keine Gasentwickelung.

Es war nun nahe genug gelegt, dafs ich den für die Zinkzelle bestimmten Theil des Kupferdrahts nur zu amalgamiren hatte, um ihm die zerlegende Kraft gegen die saure Flüssigkeit zu benehmen.

Ehe ich den Erfolg dieser Abänderung zeige, bemerke ich, dafs nicht der gleiche, aber ein ähnlicher Versuch, wie der eben genannte von Grove angestellt wurde. Derselbe findet sich Poggend. Annalen Bd. XLVIII. S. 312 angeführt.

Zwei galvanoplastische Apparate, von der Böttger'schen

Angabe*) nur darin abweichend, dafs die Leitungsdrähte am Rande der innern Cylinder zerschnitten und mit ihren beiden Enden in ein Röhrchen voll Quecksilber getaucht waren, wurden ganz gleichzeitig in Thätigkeit gesetzt.

Gleich viel und gleich starke Flüssigkeiten kamen bei beiden in die innere und äufsere Zelle, zwei abgewogene Zinkbleche von möglichst gleich grofser Oberfläche, gleich stark amalgamirt, wurden in die innere und zwei gleiche, ebenfalls abgewogene Bleiplatten in die mit Kupfervitriolauflösung gefüllten äufseren Cylinder gebracht. Gläser und Leitungsdrähte, die zugleich als Träger der Volta'schen Elemente dienen, waren von gleichen Dimensionen. Bei einem dieser Apparate wurde der in die verdünnte Schwefelsäure gehängte Theil des Leitungsdrahts stark mit Quecksilber überzogen, am andern nicht.

Nach Schliefsung der Kette war sogleich am nicht amalgamirten Kupferdraht Gasentwickelung zu bemerken, am amalgamirten Draht war diefs nicht der Fall. Nach 18 Stunden wurden die beiden Zink- und Bleiblättchen herausgenommen, abgespühlt, der auf den Zinkplättchen leicht anhängende schwarze Ueberzug mit dem Finger weggewischt und die Platten abgewägt.

Die auf dem freien Kupferdraht gelegene Zinkplatte hatte 4,06 Gr. von ihrem Gewichte verloren, die auf dem amalgamirten Draht gewesen, nur 3,77. Um zu sehen, ob ein diesem Zinkverbrauch entsprechender Kupferniederschlag in der anderen Zelle erhalten war, wurden die verkupferten Bleiplatten und die Drahthälften, welche in die Kupfervitriollösung tauchten, aufs neue gewägt. Die Zunahme an präcipitirtem Kupfer betrug im Apparat mit nicht amalga-

*) Siehe diese Annalen Bd. XXXV. S. 295. ff.

Digitized by Google

mirtem Leitungsdraht 4,20; im Apparat mit amalgamirtem Leitungsdraht 3,42.

Dafs die Zahlen 3,42 und 3,77 besser im Verhältnisse der Aequivalente von Kupfer und Zink stehen, als die Zahlen 4,20 und 4,96 ist auf den ersten Blick zu erkennen; weil aber, wenn auch bei gröfserem Zinkverbrauch im Apparat mit freiem kupfernem Leitungsdraht der gröfsere Kupferniederschlag gewonnen war — in so ganz gleichen Verhältnissen — so mufste diese Verschiedenheit der Wirkungsstärke des Apparates in den einzig nicht ganz gleich herstellbaren Theilen, in der verschiedenen Porosität der Rindsblasen gesucht werden. Es wurde der Versuch aufs neue angestellt, mit der Veränderung, dafs der nicht mit Quecksilber überzogene Leitungsdraht in den Apparat gehängt wurde, worin vorher der amalgamirte sich befand, und umgekehrt dieser in den Cylinder des nichtamalgamirten. Nach 24 Stunden hatte die Zinkplatte auf dem amalgamirten Draht 5,17, die auf dem nicht amalgamirten 4,95 an Gewicht verloren.

Der Kupferniederschlag auf der Bleiplatte mit dem amalgamirten Leitungsdraht betrug 4,70, auf der andern Bleiplatte (wieder mit Zurechnung der Gewichtszunahme des Drahtes) nur 4,08.

Es stellt sich hierdurch das Vermuthete als richtig heraus, dafs der eine der Apparate kräftiger sey, als der andere; aber auch jetzt sind die Kupferniederschläge bei dem amalgamirten Draht gegen den Zinkverbrauch reichlicher, als an dem andern Apparat.

Wären die Kupferniederschläge erfolgt im Verhältnifs zu den Aequivalenten des aufgelösten Zinks, so hätten auf dem amalgamirten Draht an Zink verbraucht werden müssen im ersten Versuch statt der 3,77 Grm. nur 3,48 Grm.

Im zweiten Versuch statt der 5,17 Grm. nur 4,78 Grm.

Digitized by Google

oder es wurden im ersten Vers. statt 100 pCt. Zink 108 gebraucht.

Im zweiten Versuch ohngefähr eben so viel.

Auf dem nicht amalgamirten Draht hätte das Aequivalent des gefällten Kupfers an Zink verlangt, anstatt 4,06 Grm. nur 4,28 im ersten, und für die 4,05 nur 4,15 im zweiten Versuch.

oder es wurden im ersten Versuch statt 100 pCt. 116 pCt.

im zweiten Versuch statt 100 pCt. 119 pCt. verzehrt.

Jacobi fand in Versuchen zur Prüfung des Faraday'schen Gesetzes, die er mit grofsen, sehr genau construirten Batterien, mit constanter Wirkung anstellte, einen Mehrverbrauch von Zink in den Erregungszellen, verglichen mit den deplacirten Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der unterbrechenden Flüssigkeit, welcher 3,2 pCt. betrug*). Daniell mit seiner Batterie in gleicher Absicht experimentirend, fand 7,7 pCt. **) Die letztere Zahl, wenn auch bei etwas modificirter Thätigkeit des Voita'schen Apparats und die Uebereinstimmung der obigen Werthe von 8 pCt. zeigen vielleicht an, dafs gröfsere Ersparnifs bei den gewöhnlichen Versuchen der Art nicht leicht zu erwarten ist; dafs aber bei den gewifs bald sehr allgemein in Ausführung kommenden galvanoplastischen Arbeiten ein Schaden von mindestens 8 bis 11 pCt. abgewandt werden könne, scheint durch das Obige dargethan.

Kupferhaltige Manna.

Es kam vor einiger Zeit eine Manna im Handel vor, die spangrüne Körner zeigt und durch das Auge schon auf Kupfer-

*) Poggend. Annal Bd XLVIII. S 57.

**) Annals of Electricity Vol. I. p. 98.

gehalt schliefsen läfst. Es scheint dieselbe in Kupfergefäfsen gesammelt zu seyn, worin sie den Kupfergehalt erhielt. Beim Verbrennen der Manna bleibt eine Asche, in der man durch das Auge das eigenthümliche Kupferbraun erkennt; kocht man diese mit Säuren, so zeigen sich an den Wandungen des Gefäfses grüne Ringe, die beim Erhitzen braun werden. Die *neutrale* Lösung zeigt mit Kali Borussicum die Kupferreaction, ebenso blankes Eisen und Schwefelammonium. Diese Manna ist offenbar eine andere, als die, von welcher Herr Professor L. Gmelin in Bd. XXXIV. S. 354 der Annalen sagt, dafs sie von einigen Apothekern für kupferhaltig erklärt wurde. Diese Apotheker wiesen, wie recht, das Kupfer durch Kali borussicum und blankes Eisen nach. Diese Manna ist aus unserm Handel entfernt worden.

Dr. Probst,
Grofsherz. Badischer General-Apotheken-Visitator.

Die pharmakognostisch-pharmaceutische Sammlung

des Prof. Dr. *Th. Martius* in Erlangen.

Gewifs verdient jede Bemühung, welche beabsichtigt, im Fache unserer Wissenschaft immer mehr klare und gründliche Kenntnisse zu verbreiten, unsere Anerkennung. Alle Mittel und Wege, die der eine oder der andere Forscher zur Erreichung dieses Zweckes anzuwenden beliebt, haben Anspruch auf unsere volle Aufmerksamkeit.

Beim Unterrichte über Naturgegenstände nehmen, aufser getreuen Abbildungen, ganz vorzüglich die Sammlungen der rohen oder künstlich zugerichteten Naturprodukte die erste Stelle ein und verdienen gewifs stets ein besonderes Augen-

Digitized by Google

merk. Aus diesem Grunde erschienen in früheren Zeiten öfters genaue Beschreibungen derartiger Kabinette, welche viel dazu beitrugen, theils auf einzelne Seltenheiten aufmerksam zu machen, theils aber überhaupt den Standpunkt des Wissens und der Forschungen in einzelnen Zweigen der Wissenschaft zu bezeichnen.

Es möchte wünschenswerth seyn, dafs auch in neuerer Zeit Besucher solcher Sammlungen genaue Berichte über deren Einrichtungen, Inhalt und Fortgang von Zeit zu Zeit öffentlich abstatteten, denn auch heute noch würden solche Uebersichten gewifs belehrend seyn. Ist es doch für den Sammler selbst angenehm, zu erfahren, wie Anders bei der Aufstellung, Anordnung, Verwahrung u. s. w. von Naturgegenständen zu Werke gehen. Reizen doch solche Darstellungen selbst zu weiterer Nachahmung und geben Gelegenheit zu Tauschunternehmungen, und mufs endlich nicht auch die Wissenschaft durch dieses Alles gefördert werden?

Martius gehört anerkanntermafsen zu den thätigsten und unermüdlichsten Forschern und Sammlern auf dem Gebiete der Pharmakognosie und so mufste denn die von ihm bei Gelegenheit der Anwesenheit der Naturforscher in Erlangen aufgestellte Sammlung, in welcher die Früchte eines erstaunlichen Fleifses und unsäglicher Bemühungen niedergelegt wurden, die Erwartungen der Kenner besonders spannen. Es möchte defshalb wohl von Interesse seyn, einer näheren Beschreibung jener Sammlung selbst, so wie auch den eigenen Bemerkungen des Sammlers*), welche derselbe mit offener Bereitwilligkeit jedem Besucher mittheilte, einen Platz zu gönnen.

Die Aufgabe der Sammlung ist zunächst, behufs des

*) Wir bemerken hier, dafs das Nachfolgende theilweise aus brieflichen Notizen entnommen ist, die wir auf unser Verlangen von Martius erhielten.

Studiums und Unterrichts in der pharmaceutischen Waarenkunde ein treues Bild von alle dem zu gewähren, was als Arzneimittel angewendet wurde und noch angewendet wird. Um eine leichte und vollständige Uebersicht zu gewähren und den Kreis der aufzunehmenden Stoffe nicht zu sehr zu erweitern, wurden blofs solche Gegenstände aufgenommen, welche in den Preiscouranten des Droguisten vorkommen. Das Augenmerk des Sammlers blieb besonders darauf gerichtet, die Arzneimittel in der Art und Form zusammenzutragen, wie sie der Welthandel wirklich liefert.

Es giebt nämlich viele Pharmakognosten, welche sich absonderliche Mühe geben, wo es nur irgend möglich wird, zu sondern und zu distinguiren, so dafs sie im Stande sind, aus einer kleinen Menge irgend einer Drogue viele neue Sorten auszuscheiden. Allein in der That dürfte es ihnen unmöglich seyn, von einer solchen angeblich neuen Sorte ein gröfseres Quantum anzuschaffen. Auf solche Weise wird das Studium der Waarenkunde nicht gefördert, sondern nur erschwert,

Leider kommen aus Gewinnsucht viele Arzneistoffe in manipulirtem und verfälschtem oder nachgemachtem Zustande in den Handel und die Unterscheidung dieser von den ächten, mufs eine ganz vorzügliche Aufgabe der Waarenkunde seyn. Deshalb hat Martius ganz vorzügliche Mühe darauf verwendet, in dieser Beziehung die Reihen der Droguen möglichst vollständig darzustellen. Ueberdiefs fehlt es nicht an Stücken von Rohwaaren, die in den Gewerben und Künsten ihre Anwendung finden; sie sind den verwandten Arzneistoffen angereiht. Allenthalben sind solche Darstellungen und Formen gewählt, welche das Charakteristische der Drogue sogleich in das Auge fallen lassen und die Stücke sind so gelegt, dafs ein Herausnehmen aus den Kästchen, abge-

Digitized by Google

schen von dem Nachtheile, der durch dieses entstehen kann, ganz unnöthig wird.

Von Seite der königl. Universität wurde dem Professor Martius zur Aufstellung seiner Sammlung ein äufserst zweckmäfsiges, geräumiges und helles Lokal eingeräumt. Wie uns der Sammler versichert, so ist dadurch einer seiner Lieblingswünsche erfüllt. Wir müssen den Senat der Universität wegen dieser Liberalität loben, allein er würde kaum auf eine wohlfeilere Weise ein so vortreffliches Attribut acquirirt haben. Der Saal befindet sich in dem neuen Universitätsgebäude und die Zierlichkeit und Eleganz der musterhaften Anordnung übergehend, wenden wir uns zu den Gegenständen selbst.

Diese finden sich theils in Gläsern, theils in hölzernen Kästchen aufgestellt, je nachdem die gröfsere oder kleinere Masse u. s. w. der Drogue eine solche Aufbewahrung zuliefs. Da die Sammlung durchaus nur für den autoptischen Unterricht bestimmt ist, und von allen Stoffen, bei welchen die Kenntnifs des Geruchs und Geschmacks u. s. w. von besonderer Wichtigkeit ist, während der Vorlesungen noch besondere Proben dargeboten werden, so konnten die Behältnisse durchaus geschlossen werden, doch sind sie auch leicht zu öffnen. Die Anordnung selbst geschah im Allgemeinen nach den drei Naturreichen; bei den Unterabtheilungen wurde die Reihenfolge des Handbuches der Pharmakognosie und des der pharmaceutischen Zoologie von Martius beobachtet.

Die kleinen Cylindergläser von 4¾ Zoll Höhe und 1⅞ Zoll Weite haben gehörig grofse Oeffnungen, welche durch einen Korkkopf und über diesem mit einer aufgeschliffenen Glasplatte, dann erst mit einer genau umgebenden Papierdecke verschlossen sind und jede Verflüchtigung, alles Anziehen von Feuchtigkeit und das Eindringen von Insekten

ganz unmöglich machen. Sie sind zur Aufnahme von Samen, kleinen Früchten u. s. w. bestimmt.

Allerdings wird, wie wir dem Sammler bemerken zu müssen glaubten, durch die so feste Verschliefsung der Gläser das Herausnehmen der Gegenstände erschwert, in Fällen, wo eine genauere Vergleichung und Untersuchung diefs wünschenswerth macht; doch wir überzeugten uns, dafs die Eröffnung auch in der Schnelligkeit geschehen kann.

Die grofsen Cylindergläser von 7 Zoll Höhe und 2¼ Zoll Weite sind nur mit aufgeschliffenen, durch Gummi arabicum befestigte und mit Papier überklebte Glasplatten verschlossen. Sie dienen zur Bewahrung solcher Gegenstände, welche, vermöge ihres gröfseren Volumens, nicht in kleinere Gläser untergebracht werden können und doch eine sorgfältige Verschliefsung nothwendig machen. Es befinden sich in ihnen seltene Wurzeln, gröfsere Früchte, Rinden, Blätter, Galläpfel u. s. w. Sämmtliche Gläser sind auf nicht zu hohen Repositorien aufgestellt.

Die kleinen hölzernen, mit Papier ausgeklebten Kästchen von 3⅝ Zoll Breite und 5 Zoll Länge enthalten die Pflanzenpigmente, eingedickten Pflanzensäfte, Pflanzenschleime, Gummiharze u. s. w.

Die gröfseren hölzernen, ebenfalls mit Papier überzogenen Kästchen von 10⅛ Zoll Länge und 4¾ Zoll Breite verwahren die verschiedenen Wurzeln, Rinden und Früchte u. s. w. Sämmtliche Kästchen sind genau und zweckmäfsig auf *zwölf* grofsen mit Glasthüren versehenen Tischen angebracht. Jeder dieser Tische fafst 6 gröfsere Kasten und in jedem derselben befinden sich dann die gröfseren (10) und kleineren (24) Droguenkästchen, so dafs ein solcher Tisch 60 gröfsere oder 144 kleinere Proben enthält. Die Zahl dieser Tische giebt schon einen Mafsstab von dem Reichthum und der Vollständigkeit der Sammlung.

Digitized by Google

Wie bereits erwähnt, gewährt das Ganze durch den äufseren Anstrich mit weifser Oelfarbe sowohl, als auch durch die Beklebungen der inneren Fächer mit blauem Papier selbst für den Nichtkenner einen höchst gefälligen, freundlichen Anblick. Jedes Glas und jedes Kästchen ist mit einer deutlich gedruckten Signatur an der vorderen Seite versehen. Gegenstände, bei denen noch eine besondere Bezeichnung nothwendig wurde, manchmal auch mit einer zweiten auf der oberen Seite. Anfangs sollte durchaus eine lateinische Nomenclatur in Anwendung gebracht werden, allein im Verlaufe der Ausführung zeigte sich diese unthunlich, da in einzelnen Fällen die Bezeichnungen zu weitläuftig, in anderen nicht hinreichend deutlich geworden wären. Bei den Chemikalien wurden die Benennungen der preufsischen Pharmakopoë gewählt.

Um nun zur Hauptsache, dem eigentlichen Inhalte der Sammlung selbst zu kommen, so zerfällt diese in einen pharmaceutisch-chemischen und in einen pharmakognostischen Theil, welcher letztere die hierher gehörigen Gegenstände aus dem Thier-, Pflanzen- und Mineralreich umfafst.

Von der pharmaceutisch-chemischen Sammlung gesteht Professor Martius selbst, dafs diese auf Vollständigkeit bis jetzt nicht Anspruch machen könne, da sie erst seit einigen Jahren durch die Vorlesungen über praktische Pharmacie entstand, nachdem eine frühere vollständige nach Berlin gekommen war. Dennoch sind die Proben sehr reich, pharmaceutisch-rein, und, was dann immer besonders angegeben ist, gröfstentheils auch chemisch-rein. Wir fanden darin manches uns sehr Interessante, z. B. Schwefelniederschlag nach sechs Methoden, Kermes, Goldschwefel u. s. w. nach verschiedenen Vorschriften bereitet. Schönes Cyanqueckailber, Zinnober u. s. w.

Bei den Droguen aus dem Thierreiche überraschten uns

Digitized by Google

die Sammlung der Moschusarten. Bibergeil von der Hudsonsbay, Kolumbien, Kanada, Quebeck u. s. w. sahen wir noch nie in so schönen Exemplaren beisammen. Schön ist die Reihe der verschiedenen Cochenillsorten, vortrefflich die von Hausenblase, ganz ausgezeichnet die Suite von Meerschwämmen. Von einem Triester Freunde hatte Martius einen Schwamm, noch auf dem Felsen sitzend, für die Dauer der Naturforscherversammlung erhalten, ein Prachtexemplar, wie es keiner der Besuchenden je gesehen hatte. Italienisches Helminthochorton, die Radix Cacomicate, die Suite der Curcumawurzeln war uns neu. Grofser und kleiner Galgand kommen nach den hier vorliegenden Proben bestimmt von verschiedenen Gewächsen. Auserlesen ist die Reihe von Jalappa und Ipecacuanha, vollständig die Elite der verschiedenen Krapparten, schön und reich die Zusammenstellung der Sarsaparillen, vollständig die Suite der Ingwersorten. Von Hölzern finden sich alle Arten von Blau-, Gelb- und Fernambuckholz. Neu war uns hier das Camwood (Baphia nitida Loddiges aus Sierra Leona). Die Reihe der Quassien- und Santelhölzer darf als ganz vollständig betrachtet werden.

Unter den Rinden nahm die Sammlung der verschiedenen Zimmtsorten und Chinaarten, bei denen wir auch eine Cortex Zogae zum erstenmale sahen, unsere besondere Aufmerksamkeit in Anspruch. Da die Rinden beinahe durchgängig in den gröfseren Kästen aufgestellt sind, so gaben die vorliegenden Proben, welche wohl gewöhnlich das Gewicht von einem halben Pfunde, wo nicht darüber haben, einen besonders deutlichen Begriff von dem wahren gegenseitigen Verhalten dieser einzelnen Droguen. Bei den Blättern verdient namentlich die Reihe von Thee- und Sennesblättern vorzügliche Beachtung. Auch fanden wir hier zum erstenmale ächte chinesische Moxa.

Digitized by

Von nicht geringem Interesse ist eine Reihe brasilianischer Heilmittel, deren chemische Untersuchung und Bearbeitung Herr Professor Martius für die Flora brasiliensis seines Bruders in München übernommen hat.

Als sehr werthvoll erscheint die Zusammenstellung des Safrans in seinen verschiedenen Vorkommensarten.

Von den Früchten sind die zahlreichen Sorten der Mutternelken, der Wachholderbeeren, der Tamarinden, der Coloquinten und Vanillen beachtenswerth. Ganz vollständig ist die Reihe der Macissorten. Von dem Piper aethiopicum, dem Filfil ool-Souden der Perser, wo diese Droguе (Unona aethiopica Dunal) noch stark im Gebrauche ist, lernten wir hier die verwandten Droguen des Pimento da Sertão (Xylopia sericea und grandiflora), so wie das Pimento da Costa (Xylopia frutescens) im Lande auch Pacova genannt, unterscheiden. Sehr umfassend ist die Sammlung der verschiedenen Samen; von den seltener vorkommenden nennen wir nur den von Abrus precatorius, Angelim (Andira vermifuga und spinulosa Mart.), Pichurim (Ocotea Puchury major [die ächte] und minor [die kleinere]), Ramtille. Aufserdem verdienen besondere Aufmerksamkeit die verschiedenen Sorten von Semen Cacao und Cardamomen, von denen wir nicht weniger als 18 Gläser zählten. Als neu stiefs uns afrikanischer Semen Carvi auf. Schön, wenn auch nicht vollständig, sind Semina Caffeae, hübsch die verschiedenen Sorten Semen Lycopodii. Der Unterschied zwischen deutschem und persischen Semen Cydoniorum zeigt sich hier sehr augenfällig. Ausgezeichnet findet sich die Reihe der Muscatnüsse. Von Semen Sinapeos ist eine neue Sorte aus Belgien vorhanden. Von den Pflanzenauswüchsen ist nach des Sammlers eigener Versicherung die Reihe der Galläpfel ganz vollständig.

Unter den mehlartigen Niederschlägen verdienen Arrow-

root*), Sago und Tapiocca**), unter den färbenden Pflanzenstoffen Indigo, Persio, Orseille und die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Orlean einer belobenden Erwähnung. Die durch Kunst und Pflanzen gewonnenen eingedickten Säfte finden sich äuſserst vollständig und in so ausgezeichneten Stücken, wie man sie nur selten beisammen sehen wird, wir bezeichnen besonders Aloë, Kautschuck***), Gamber und Opium. Obschon die Sammlung der Opiumsorten sehr vollständig ist, so war es den Besuchern doch noch besonders angenehm, eine groſsartige Collection derjenigen Opiumarten in einem besonderen Glastische aufgestellt zu sehen, welche seit mehreren Jahren unser verehrter Freund Merck in Darmstadt zur Ausscheidung und Gewinnung des Morphiums verwendete. Bekanntlich waren die Ansichten in Beziehung auf die verschiedenen Sorten des Opiums zwischen Hrn. Merck und Hrn. Stettner von einander abweichend. Wie uns aber Hr. Professor Martius versicherte, so hat Hr. Stettner, welcher die fragliche Sammlung einige Wochen früher besichtigte, bei Vergleich der Merck'schen Exemplare mit seinen in der Martius'schen Sammlung befindlichen Original-Exemplaren

---

*) Das Wort Arrowroot kommt aus einer Sprache der Indianer in Guiana und heiſst unverdorben Aro-Aro d. i. Mehl vom Mehl-Satzmehl. Ursprünglich ist das Satzmehl der Palme, Mauritia flexuosa (das Palmier Bache der französischen Guiane) darunter verstanden.

**) Tapiocca ist ein Wort der Tupisprache in Brasilien und heiſst eigentlich nur das gekörnte Satzmehl, der Manihot utilissima Pohl, so.

***) Hiervon sind auch prächtige Muster des Dapicho vorhanden. Nach dem Bruder des Herrn Martius, dem brasilianischen Reisenden, kommt das oberirdische Kautschuck von der von Richard beschriebenen Siphonia elastica, das unterirdische von einer neuen Art mit runzlicher Frucht, Siphonia rhytidocarpa.

Digitized by Google

die Ueberzeugung gewonnen, dafs die Differenz sich eigentlich nur auf die verschiedene Benennung reducire.

Die Reihe der rohen Zuckersorten ist schön, aber nicht vollständig. Von den Gummen ist das arabische, Kuttera und Traganth in vielen und mannigfaltigen Proben, von den flüssigen Harzen die verschiedenen Sorten des Copaivabalsams so wie des schwarzen und rothen peruvianischen vorhanden und beachtenswerth. Unter den festen Harzen dürften die Benzoe in ihren verschiedenen Vorkommensarten, die verschiedenen Copale und Guajac in Kugeln nicht leicht anderswo so vorzüglich und vollständig gefunden werden. Die 20 Proben von Schellack geben die Basis zu einer vollständigen Naturgeschichte dieser interessanten Drogue. Vom Mastix finden sich verschiedene Proben, deren eine, in gröfseren, breiteren Stücken vorkommend, beim Kauen einen terpentinartigen Geschmack verräth. Ausgezeichnet ist die Gruppe des Drachenblutes in allen vorkommenden Sorten und Verpackungsarten. Vom Storax finden sich mehrere Sorten. Herr Professor Martius ermittelte durch sorgfältige Nachforschungen, dafs der im Handel vorkommende Storax calamita stets ein Kunstprodukt ist. Den Hauptbestandtheil giebt der gewöhnliche Storax liquida, es kann daher, wie er bemerkte, die in diesem Kunstprodukt gefundene Säure keineswegs Benzoe- sondern nur Zimmtsäure seyn. Derselbe ist seit der Entdeckung der Zimmtsäure auch überzeugt, dafs der schwarze Perubalsam, so wie der flüssige Storax, die Produkte eines Schwelungs-Processes sind. — Bemerkenswerth sind unter den Gummiharzen besonders Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum, Myrrha und Olibanum, von welchem letzteren sich namentlich das afrikanische, arabische, ostindische und ungarische vorfinden. Die verschiedenen Ricinusöle und die Sorten des rohen und raffinirten Kamphers nebst dem Kampheröle schliefsen diese Reihe.

In den letzten Kästen sind die Mineralien und diejenigen größeren Gegenstände aufgestellt, welche ohne Störung der Symmetrie nicht in die anderen Fächer eingereiht werden konnten. Hier befanden sich auch einige ausgezeichnet schöne Krystallisationen von Vogesensäure aus der berühmten Fickentscher'schen Fabrik.

Wenn wir schließlich noch anführen, daß die ganze Sammlung und Alles, selbst die Glasschränke u. s. w. von ihm aus eigenen Mitteln angeschafft wurde, daß die von ihm verwendeten Summen sich in die Tausende belaufen und daß der Zweck dieser großartigen Verwendungen ein reines Opfer für die Wissenschaft ist, so verdient Herr Professor Martius gewiß die volle Anerkennung seiner Regierung. Erlangen besitzt durch ihn das vorzüglichste und vollständigste pharmakognostische Kabinet in Europa, an keinem Orte hat der Mediciner und Pharmaceut bessere Gelegenheit sich Kenntnisse in diesem Theile ihres Faches zu erwerben als wie in Erlangen.

Ueber einen zeitgemäßen Fortschritt in der höheren Bildung;

von Dr. *C. Dilthey**).

„Es wird die Zeit kommen," sagt Seneca, „wo, was jetzt verborgen ist, durch Forschungen langer Jahrhunderte

---

*) Als eine Stimme in Beziehung auf die Bedürfnisse des Gymnasialunterrichts in der gegenwärtigen Zeit, von einem der ausgezeichnetsten Vertreter der humanistischen Wissenschaften, erlauben wir uns die Mittheilung obiger Rede des geistreichen und gelehrten Verfassers, welche bei Gelegenheit seiner Aufnahme unter die Mit-

Digitized by

aus Licht gebracht seyn wird. Zur Untersuchung so grofser Dinge reicht ein Menschenleben nicht hin, zumal wenn die wenigen Jahre desselben zwischen Studien und Thorheiten

---

glieder der rheinischen naturforschenden Gesellschaft zu Mainz von ihm dieser Gesellschaft gewidmet wurde.

Ich würde es für das glücklichste Ereigniſs halten, wenn die Ansichten des Hrn. Oberstudienrathe Dilthey Anklang und einen fruchtbaren Boden fänden, wenn den Schülern der Gymnasien in der That Gelegenheit gegeben würde, durch zweckmäſsigen Unterricht in den Naturwissenschaften ihre Neigungen zu prüfen; sie würden dadurch in doppelter Hinsicht gewinnen. Die so häufig gedankenlose und von Aeuſserlichkeiten abhängige Wahl ihres Fachstudiums auf der Universität wird damit gänzlich verbannt, es werden bei Vielen Neigungen geweckt werden, die nur eines Anstoſses zur Bewegung bedurften, um in's Leben zu treten, es wird Andern klar werden, daſs sie, um Ausgezeichnetes zu leisten, ihren Fleiſs und Eifer anderen Fächern zuwenden müssen. Wie viele wählen das Fach der Medicin, ohne die Aufgabe zu kennen, die sich zum Lösen ihnen darbietet, wie manche wenden sich anderen Fächern zu, in denen sie die Linie der Mittelmäſsigkeit nie überschreiten, während ein unerkanntes Talent zur Beobachtung sie zu ausgezeichneten Aerzten oder Naturforschern bestimmt.

Klarheit in der Wahl ihres Berufs ist aber nicht die einzige Wohlthat, welche die Bekanntschaft mit den Naturwissenschaften den Schülern in den Gymnasien gewährt; ein anderer nicht minder wichtiger Vortheil liegt für diejenigen, welche als Hülfswissenschaften ihres Hauptfaches das Studium der Naturwissenschaften nicht entbehren können, darin, daſs sie nicht entblöſst von allen Vorkenntnissen auf die Universität gelangen, daſs sie unsere Vorlesungen gleich von vorn herein verstehen und nicht, wie es gewöhnlich ist, zum zweitenmale hören müssen, denn in dem ersten Semester ihres Besuches unserer Vorlesungen, wo ihre Begriffe erst geweckt und gebildet werden müssen, nimmt der Vortrag vorzugsweise nur ihr Gedächtniſs und nicht ihren Verstand in Anspruch. Alles dieſs würde aufhören, eine kostbare Zeit würde für sie gewonnen werden, den Universitätslehrern würde es gestattet seyn, die Wissenschaft und nicht die Elemente der Wissenschaft zum Gegenstande ihrer Vorlesungen wählen zu dürfen. Die examinatorische Form des Unterrichts in Gymnasien ist überdieſs unendlich mehr geeignet, die Lernenden in alle Theile der Wissenschaft gründlicher einzuführen, als die Form der Universitätsvorlesungen.

Es sind die Wohlthaten, welche dem Gewerbtreibenden von dem Staate in so liberaler Weise gewährt werden, welche Hr. Dil-

getheilt sind. Darum können sie erst in einer langen Zeitfolge ausgemittelt werden; dann werden sich die Nachkommen wundern, dafs wir so offenbare Dinge nicht gewufst haben."

Was Seneca hier in prophetischem Geiste verkündigt, ist in Erfüllung gegangen. Die Gegenwart hat uns in den Erscheinungen der Natur eine neue Welt erschlossen, deren Daseyn nicht blofs von den Völkern des Alterthums, sondern selbst von unsern Vätern noch nicht geahnet wurde; und die Erforschung der Natur und ihrer Wunder in ihrer durch die neueren und neuesten Zeiten fortschreitenden Vervollkommnung hat zu Resultaten geführt, welche die kühnsten Ahnungen der Vorwelt weit überboten haben. Mögen wir auf den empirischen Theil der Naturforschung sehen, der das Entstandene, das in Raum und Zeit Existirende beschreibt, oder auf den mathematischen, welcher an demselben die Operationen des Zählens, Messens und Abwägens verrichtet, oder auf den philosophischen, welcher die verborgenen Gesetze zu ergründen und als Gliederungen und Thätigkeiten eines gemeinsamen Organismus darzulegen versucht: überall finden wir eine Fülle von Beobachtungen,

---

they für die künftigen Staatsdiener in Anspruch nimmt; auch sie sollen, seinen Wünschen nach, nicht leer ausgehen, auch ihr geistiges Reich soll erweitert, sie sollen fähig gemacht werden, ihr Theil ad den Fortschritten, an der Bereicherung des Lebens zu tragen. oder der Unverstand und böser Wille können seinem Streben falsche Motive unterlegen, nur eine falsche Auslegung kann meinem Aufsatze über den Zustand der Chemie in Preufsen unterlegen, dafs *ich*, indem ich für das tiefere Studium der Naturwissenschaften überhaupt das Wort nahm, damit den Unterricht derselben in Gymnasien verbannt oder den humanistischen Studien überhaupt zu nahe getreten haben wollte. Alle meine Wünsche sind im Gegentheile erreicht, wenn die Gymnasien zu Anstalten erhoben werden, wo man dem Geiste *alle* Wege der Intelligenz ebnet, ohne ihm einen zu verschliefsen.

J. L.

einen Reichthum an Forschungen, eine Menge von theoretischen Wahrheiten und praktischen Anwendungen ermittelt, in denen die neueste Zeit sich selbst übertroffen hat und mit noch höher gesteigerten Hoffnungen der Zukunft entgegen geht. Das Buch der Natur ist geöffnet; mehr und mehr wird die dunkle Schrift desselben, gleich der der ägyptischen Hieroglyphen, entziffert, mehr und mehr wird diese Schrift von den Menschen gelesen, und nach ihren Belehrungen die Welt umgestaltet.

Unter solchen Umständen könnte sich uns zwar die Frage aufdrängen: ob die Kenntniß der Natur auch ein allgemeines und wesentliches Moment der höheren Bildung zu werden verdiene? Doch dürfen wir die bejahende Beantwortung dieser Frage als eine in die allgemeine Ueberzeugung bereits übergegangene Thatsache voraussetzen. Die Natur hat so feurige Lobredner gefunden, ihr Zusammenhang mit Gemüth und Willen des Menschen wird so allgemein empfunden, ihre Kenntniß bildet einen so stetigen Gegenstand in dem Unterrichtsplan der meisten Schulen, daß wir uns darauf beschränken dürfen, einige der wichtigsten Beziehungen nachzuweisen, welche für die Gestaltung und Tendenz der höheren Bildung sich daraus ergeben.

Nicht Alles, was erforscht und entdeckt wird, wie hoch auch in andern Beziehungen seine Wichtigkeit gestellt werde, ist darum geeignet, als wesentlicher Bestandtheil in die Sphäre der allgemeinen höheren Bildung aufgenommen zu werden, und am wenigsten darf über diese Aufnahme das Kriterium der gemeinen Nützlichkeit entscheiden. Wollen wir auch anerkennen, daß in der Schule der höheren Bildung gelehrt werden müsse, was im Leben nützlich seyn kann, so ist doch bei der unendlichen Mannichfaltigkeit und Zersplitterung der Lebensberufe zum voraus unerkennbar, worin für jeden Einzelnen das in seiner engsten Sphäre

Nützliche dereinst liegen werde, und nur die Idee eines allgemeinen, auf jede specielle Lebensbestimmung anwendbaren und in jeder speciell zu modificirenden Nutzens kann als leitende Idee für die Bildung festgehalten, als Princip und Norm derselben gesetzt werden. Ein solcher Nutzen findet sich aber nur da, wo die Einsicht geschärft, der Sinn für das Schöne gebildet, die Begeisterung für das Heilige und Erhabene geweckt, der Wille veredelt und gekräftigt, die Sprachfertigkeit erhöht, die praktische Tüchtigkeit vorbereitet, mit einem Worte, wo alle Kräfte des Geistes gehoben und zu harmonischem Einklang verbunden, alle seine Organe enltivirt, alle Richtungen seiner Thätigkeit auf das Gesetz der Humanität begründet werden. Wie nach einem bekannten Ausspruch Goethe's das eigentliche Studium der Menschheit nur der Mensch ist, so ist auch der einzige Gegenstand der Geistesbildung der Geist. Darum ist es nicht die unermefsliche Erweiterung der Naturwissenschaften, noch ihre Anwendbarkeit auf zahllose Handtirungen und Gewerke des praktischen Lebens, was sie zu einem wesentlichen Bestandtheil jeder höheren Bildung erhebt, sondern die Möglichkeit, sie nach Stoff und Form zu einem Quell und Gefäfs der geistigen Cultur zu gestalten. Nicht die Natur an sich, sondern nur die Natur, die auf den Geist einwirkt, ist ein taugliches Mittel seiner Bildung, und nur so weit die Naturforschung vermag, solche Mittel zu bieten, steht ihr die Berechtigung zu, das Gebiet des höheren Unterrichts und der Humanität und mit ihm den geistigen Horizont zu erweitern. Fern also bleibe jene Lehre der Natur, welche sich damit begnügt, von untergeordneten Naturbildungen die Namen in endlosen Nomenclaturen und die Gestalten in monotonen steckbriefähnlichen Beschreibungen darzustellen. Willkommen aber sey uns jene Lehre, welche der natürlichen Neigung des Zöglings zu Hülfe kommend und seine

Digitized by Google

angeborne Wifsbegierde leitend durch Uebungen im Anschauen, Beobachten, Unterscheiden, Suchen und Versuchen ihn geistig erregt, ihn an höhere Auffassung der natürlichen Dinge gewöhnt, diese, von classischem Geiste durchweht, mit Sprache und Geschichte, mit Religion und Poesie in Verbindung bringt und durch mündliche und schriftliche stylistisch vollendete Darstellung des Angeschauten und in selbstständiger Forschung Gefundenen der freien Thätigkeit des Geistes ein weites und bisher noch zu wenig benutztes Feld eröffnet*). Möge es mir vergönnt seyn, diefs an eini-

*) Die Methodik des naturwissenschaftlichen Unterrichts ist noch in der Regeneration begriffen. Ein rein akroamatischer Vortrag, selbst mit Vorzeigen von Exemplaren und Versuchen verbunden, ist und bleibt doch ein blofses Vordenken und Vormachen, was allein noch nicht Nachdenken und Nachmachen zur Folge hat, und wird dadurch häufig zu einer Unterhaltung und Augenweide für Dilettanten. Ein blofses Umfragen über ein Thema und zersplitterndes Analysiren schwankender, nach einer gestellten Alternative bis zu halber Andeutung abgepreister oder zugeflüsterter Antworten führt leicht zu jener gehaltlosen Breite und zeitverschwendenden Geschwätzigkeit, welche den Sokratischen Dialog zur oberflächlichen Conversation herabstimmt. Beide Methoden sind zulässig, aber einseitig auf sich beschränkt zu wissenschaftlicher Bildung nicht ausreichend und mehr geeignet, Wissen und Kunst des Lehrenden zu zeigen, als den Fortschritt des Lernenden zu leiten und zu beurkunden. Was geistiges Eigenthum des letzteren werden soll, muss von ihm nicht blofs in passiver Receptivität aufgenommen, sondern mit selbstständiger Geistesthätigkeit errungen und so verarbeitet werden, dass er über jeden einzelnen Punkt, über jede zu lösende Aufgabe nach einiger Besinnung ohne weitere wesentliche Einhülfe die erforderliche Demonstration selbst zu liefern, den Beweis selbst zu führen und über Alles mündlich, schriftlich und zeichnend in zusammenhängendem Vortrag aus eigenen Mitteln Rede und Antwort zu geben vermag. Darum war es eine glückliche Idee von Lautenschlager, die Figurentafeln zur Physik (bis jetzt 4 Hefte, Darmstadt bei Jonghaus, 1837 — 1840), die sonst nur als Beiwerk dienen, zur Hauptsache zu erheben. Exemplar, Figur und Experiment seyen überall der Text, in dessen Interpretation der Schüler zu eigner Gewandtheit und Fertigkeit gelangen soll. Wo diese nicht erreicht wird, bleibt jener grelle Contrast, welcher zwischen

gen Beispielen nachzuweisen, welche absichtlich aus solchen Theilen der Naturkunde gewählt sind, die bisher von dem Gebiete höherer Bildung am weitesten entfernt zu liegen schienen.

Denken wir uns z. B. jene hunderttausend Pflanzen, welche bis jetzt in das Herbarium der botanischen Wissenschaft eingetragen worden sind, alle schon in Reihe und Glied des Systems gestellt, jede mit ihrem wissenschaftlichen Namen bezeichnet und nach ihren wissenschaftlichen Kennzeichen charakterisirt; führen wir Schritt vor Schritt den Zögling durch dieses unübersehbare Heer von Namen und Charakteren: er wird bald auf einem Wege ermüden, an dessen Ziel zu gelangen die Jahre der Jugend nicht ausreichen. Der Geist ist durch die Masse des Stoffes erdrückt, wie der Funke in der Asche verglimmt, wenn er nicht von dem belebenden Hauche zur Flamme angefacht, sondern von der Menge des darüber gebreiteten Brennstoffes erstickt wird. Gleichwohl ist es möglich, den Kopf des zu bildenden Zöglings auf diesem Gebiete mit reinen und bleibenden Bildern und lebendigen Ideen auszustatten, wenn wir ihn nur auf den Standpunkt stellen, wo er durch eigne Beobachtung und Thätigkeit in den Stand gesetzt wird, sich ein unvergängliches Gemälde voll lehrreicher und in das gesammte Geistesleben eingreifender Züge zu entwerfen. Er muss die Pflanzen nicht bloss nach Namen und Gestalt dem Gedächtniss einprägen, sondern ihre Kennzeichen und Eigen-

---

den Lobpreisungen der Naturwissenschaft und dem armseligen Erfolg des naturwissenschaftlichen Unterrichts stattfindet. Zwar das prädisponirte Genie kann, wie in allen Fächern, so auch in der Naturforschung bei jeder Methode zum Ziele der höchsten Auszeichnung gelangen. Aber eine schlimme Täuschung ist es, in solchen individuellen Ausnahmsfällen die Richtschnur des allgemein Anwendbaren und Sachgemäßen zu suchen.

thümlichkeiten selbst bestimmen lernen, ihre Thätigkeiten des Keimes, Ernährens und Wachsens, ihre Saft-, Blüthen-, Frucht- und Samen-Erzeugung, den Einfluss von Licht, Wärme und Elektricität, ihre Sympathien und Antipathien, ihre Zustände von Gesundheit und Krankheit, ihre Processe des Lebens und Sterbens selbst aufsuchen und wahrnehmen und in den verborgensten Werkstätten der Natur belauschen. Und wenn er über den Nutzen belehrt wird, den die Pflanzen zur Nahrung, Arznei, Feuerung, Beleuchtung, Bewaffnung, Wohnung, Kleidung und tausend andern Lebensbedürfnissen gewähren, wenn er als Vorzug unserer Zeit schätzen lernt, dass die auf die Cultur und Bearbeitung der Pflanzen und Pflanzenstoffe gerichtete Thätigkeit des Landmanns, des Gärtners, des Forstmanns, des Pharmaceuten, des Handwerkers so wesentlich gefördert wird, so dürfen wir für eine höhere, nicht auf mechanische Thätigkeit beschränkte Bildung auch den Nutzen in Anschlag bringen, der sich in der Verfeinerung des geistigen Lebens und des ästhetischen Sinnes, in dem Aufschwung der Phantasie, in dem Reiche der Poesie und Kunst bewährt, wenn die Pflanzen als Sinnbilder des religiösen Cultus und der poetischen Sprache, als Embleme der schönsten Mythen und Kunstwerke betrachtet werden. Mag man z. B. immerhin die Kriterien nachweisen, um deren willen der Oelbaum zu der ersten Ordnung Monogynia in der zweiten Linné'schen Classe Diandria gehört, mag man den Werth der verschiedenen Sorten des von ihm gelieferten Produkts bestimmen; dieß hindert nicht, in einem höheren auf Geistesbildung berechneten Unterrichte beim Oelbaum zugleich lehrreiche Erinnerungen zu gewähren an den Oelberg bei Jerusalem als Schauplatz von den Thaten des Herrn, an jenen geheiligten Oelbaum, den Athene auf der Akropolis pflanzte, um im Kampfe mit Poseidon den Besitz des Landes zu gewinnen,

und der vom Brande der Perser verzehrt ein neues Reis trieb zum glückverkündenden Vorzeichen der Wiederherstellung des Staats, an den Olivenkranz in den olympischen Spielen, der Tugend und Verdienst nicht nach dem Geldwerth schätzen lehrt, an jenen friedlichen Schatten des Oelbaums in dem Hain Akademos, wo der junge Athener wandelt am Arme des sinnigen Freundes über den Gräbern von Platon und Karl Otfried Müller, an die sinnbildliche Beziehung des Olivenzweigs auf Sieg, Frieden, Weisheit, Humanität, Glück und Ueberfluſs, welche begreiflich macht, warum die Oliva pacifera auf den Münzen des Numa Pompilius geprägt ist, an jene Beziehung der Olive auf den Frieden der höheren Welt, welche die älteren Christen veranlaſste, das Weihwasser mit Olivenzweigen zu sprengen und Noah's ausgesandte mit einem Olivenblatt im Schnabel wiederkehrende Taube auf ihre Grabsteine zu setzen, an das durch einen Friedensschluſs bekannte Kloster Oliva bei Danzig, welches als Oliva fructifera, als eine Pflanzstätte für den Frieden Gottes im Christenthum einst unter den heidnischen Bewohnern des Landes gegründet wurde, endlich an jenen geheiligten Gebrauch des Olivenöls zum Salben, welcher, noch bis auf unsere Tage herab in Rheims wiederholt, die Homerischen Hirten der Völker in Gesalbte des Herrn umgewandelt hat. Gewiſs, wir werden die gerühmte Göttlichkeit der Naturwissenschaften im Gebiete der Botanik besser erkennen und tiefer empfinden lehren, wenn die Naturgeschichte der Pflanzen in diesem Sinn und Geiste durchgeführt, mit Religion, Poesie und Geschichte, mit Literatur und Kunst bei allen Einzelnheiten in die innigste Verbindung gesetzt wird. Nur alsdann liegt in der Pflanzenwelt jene tiefe vom Dichter der Sakontala wie von Jean Paul ausgebeutete Weisheit der Natur, und wenn Salomon's Weisheit gerühmt wurde um deſswillen, daſs er die Pflanzen

Digitized by Google

kannte von der Ceder des Libanon bis auf den Ysop, der auf der Mauer wächst, so geschah es nicht, weil er das Fachwerk einer systematischen Nomenclatur aufgebaut und mit zahllosen Kunstausdrücken der botanischen Glossologie übertüncht hatte, sondern weil er weise Gedanken daraus entwickelte und zu sich selbst sprach: „Siehe die Lilien auf dem Felde, wie sie wachsen und blühen; sie arbeiten nicht und spinnen nicht, und dennoch sind sie schöner gekleidet, als Salomon in seiner Herrlichkeit.“ Und was soll ich davon sagen, dafs in der Pflanzenwelt die idyllische Poesie der Natur liegt, zumal durch die Kinder der Flora, die mit der Menschenliebe nahe verwandt, allen Völkern lieb und werth prangen am Altare der Gottheit, im Haare der Braut, am Sarge des Jünglings, welche die Erde mit einem von den schönsten Zeichnungen durchwebten Purpurmantel umkleiden und selbst als Traumbilder der Natur während ihres langen Winterschlafes noch emportauchen an den gefrornen Fensterscheiben?

Wenn es aber auf diese Weise rathsam ist, das Reich der Pflanzen zu einer Bildungsschule für Geist und Gemüth zu machen und seine Verwandtschaft mit der Humanität zur Bildung für die Humanität zu benutzen, so wird diese Bemühung vielleicht weniger gelingen bei andern Produktionen der Natur, vielleicht gänzlich mifslingen bei dem tauben Gestein, dessen Natur nur Härte, Rauhheit und Fühllosigkeit zu versinnlichen scheint. In der That, wenn die Wissenschaft der Mineralogie nichts weiter vermöchte, als an jedem einzelnen Stücke den Glanz, die Farbe im Strich, den Geschmack, die Härte, das specifische Gewicht, das Krystallsystem, die Gestalt, die Theilbarkeit, die Beschaffenheit des Bruchs nachzuweisen, so würde sie höchstens das Verdienst eines wohlgeordneten Fachwerks, einer scharfsinnig angelegten und zweckmäfsig ausgeführten Tabelle, einer tref-

Digitized by Google

fend bezeichnenden Kunstsprache in Anspruch nehmen können. Aber sie hat ihre Formen mit mathematischer Genauigkeit entwickelt, nach stereometrischen Grundsätzen von einander abgeleitet und in ihrer unendlichen Mannichfaltigkeit wie in einem Kaleidoskop sichtbar dargestellt. Sie ist dadurch die Lehrerin architektonischer Symmetrie geworden, und die zeichnende Kunst, welche ihre Körperformen nach bestimmten Projectionen in der Ebene darstellen lehrt, hat neue Operationen des Verstandes hervorgerufen und ein neues Band der Verwandtschaft zwischen Wissenschaft und Kunst geknüpft. Und weit entfernt, mit diesem Standpunkt sich zu begnügen, hat sie zu den Höhen der Erde emporklimmend und in ihre Tiefen sich versenkend den Grund und Boden, auf dem wir wandeln, durchforscht und in seiner Zusammensetzung einen Proceſs der Schöpfung und Vernichtung wahrgenommen, welcher an Erhabenheit des Anblicks keinem andern Naturschauspiele nachsteht und mit der Entwickelung seines Verlaufs den Menschen selbst als das letzte Produkt schöpferischer Weisheit hienieden umschlingt. Die ehrwürdigen Erzählungen der heil. Schrift von einem siebenfachen Acte der Weltschöpfung und der Vernichtung durch eine Alles zerstörende Sündfluth, die lieblichen Träume der Alten von dem Streite der Elemente im Chaos und den vier Zeitaltern, vom Kronos, der seine Kinder verschlingt, vom Kampfe des Ormuzd und Ahriman, von himmelstürmenden Riesen und feuerhauchenden Chimären sind in der heutigen Geologie aus dem Reiche mythisch-phantastischer Speculationen in das Gebiet eines sichern und bestimmten Wissens übergetreten. Sie zeigt uns eine lehrreiche, in mächtigen Schichten und Bänken über einander gelagerte Structur der Erdrinde, und die dunkle Hieroglyphenschrift, welche der menschliche Scharfsinn darin wiederum lesbar zu machen angefangen hat, berichtet dem

staunenden Forscher die ältesten Thatsachen der irdischen Schöpfung. Wenn wir von dem Granitkerne der Erde, dem noch die Bedingungen zur Existenz organischer Geschöpfe fehlen, durch die Uebergangsgebirge mit ihren ältesten Denkmählern des organischen Lebens, durch die neptunischen Gebilde der secundären und tertiären Formation mit ihren kolossalen Wunderthieren bis zum Diluvium mit seinen Knochenhöhlen, Muschellagern und Ammonshörnern, bis zum Alluvium mit seiner Schöpfung des Menschen und seinem fortschreitenden Processs der Erzeugung und Verwesung von thierischem und Pflanzenleben emporsteigen: so entdecken wir eben so viele historische Perioden, jede mit ihrer eigenthümlichen animalischen und vegetabilischen Schöpfung, deren Gestalten von dem Riesenhaften und Ungeheuren der Urwelt allmählig zu den jetzt üblichen Formen und Maafsen übergehen. Wo jetzt unter dem Bärengestirn Alles unter ewigem Schnee und Eis begraben liegt, war einst ein tropisches Klima. Sibirien war die Heimath des Riesenelephanten, der noch jetzt dort eingefroren liegt; Grönland war einst ein grünes Land mit Wäldern von Palmen und baumartigen Farrenkräutern, deren schönsten Moment der Blüthe die Natur durch den Steindruck verewigt hat. Tacitus glaubt, dafs auf den Inseln und Küsten des nordischen Abendlandes fruchtbare Wälder und Haine seyen, wo Baumsäfte, durch die Strahlen der nachbarlichen Sonne ausgesogen, wie Weihrauch und Balsam im Orient ausschwitzen, in's nahe Meer fliefsen und durch Sturmesgewalt als Bernstein an die entgegengesetzten Ufer geschwemmt werden. Sein Genie hat richtig geahnet; wir wissen jetzt, dafs jene Wälder und Haine in einer untergegangenen Welt die nordische Zone verschönten, vielleicht sie zu dem von den Alten geträumten Elysium glückseliger Inseln machten. Wie die Geschichte alter verschollener Völker aus ihren Münzen

und Inschriften, aus den Ruinen ihrer Städte und Tempel, aus ihren Felsengrotten, Königsgräbern und Bildsäulen eruirt wird, so liegt jetzt eine Geschichte der Erde und ihrer Geschöpfe vor uns, deren lithographirte Urkunden in ihrem Grund und Boden bewahrt werden; und wenn die Geschichtschreiber des Mittelalters sich darin gefielen, den Ursprung der teutschen Völker an die Namen von Alexander, Priamos und Noah zu knüpfen, so sind wir in ungleich höherem Grade berechtigt, die Urgeschichte unseres Landes bis auf jene Zeiten zurückzuführen, wo die Fluth des urweltlichen Binnenmeeres bei Bingen die Schranken der nördlichen Gebirge durchbrach, bei Alzei ihre Riesenthiere in den Todesschlaf versenkte, und der geregelte Lauf von Neckar, Rhein und Main in Jahrtausenden sich bildete, welche über der Bearbeitung der Riesensäule und dem Glanze der kaiserlichen Pfalz zu Tribur weit hinaus liegen.

Zwar in das Innere der Natur dringt kein erschaffener Geist; doch ist es gelungen, wenigstens die äufsere Schale zu durchbrechen und jenen Mysterien nahe zu kommen, welche uns in Natur und Welt eine höhere, schon von Pythagoras in magischen Klängen vernommene Harmonie ahnen lassen. Wir stehen im Vorhofe jenes Heiligthums, dessen verschleiertes Bild die Inschrift von Sais trägt: „Ich bin das All, das da war und ist und seyn wird; meinen Schleier hat noch kein Sterblicher gelüftet". Um diesen Schleier kämpft und ringt des Menschen Geist mit den dunkeln Mächten der Natur und hat einen Vortheil nach dem andern über sie davon getragen. Die Wahlverwandtschaften der Chemie, die Gesetze der Bewegung und die Anwendung neu entdeckter bewegender Kräfte, die Beschaffenheit und Wirkung der Farben, der Töne und des Lichts, das Walten elektrischer und magnetischer Kräfte, die Erforschung der Räume des Himmels und der Bahnen der Himmelskörper

haben nicht bloß einen gemeinen Nutzen für das praktische Leben herbeigeführt, sondern sie sind auch zu einem Schauplatz mit Siegestrophäen geworden, die des Menschen Geist als Herrn der Elemente beurkunden, ihn hoch über das Dunkel menschlicher Kleinigkeiten zu der heitersten Helle des Aethers, zu Gedanken Gottes emporheben; sie haben eben deßhalb auch auf die Bildung des Geistes einen entschiedenen Einfluß gewonnen. In ihrer Behandlung zeigt sich die feinste Subtilität des Verstandes vereinigt mit der kühnsten Combination der Ideen. Auf sie ist eine neu gebildete Cultur begründet, welche den gewaltigsten Umschwung in den Sitten und Gebräuchen der heutigen Welt herbeigeführt hat, in welcher die Hoffnungen und Wünsche der Welt liegen und das Walten jener Seelenkräfte und Neigungen, die den Lauf der Zeiten umformen. Dieser Cultur darf der Gelehrte und der Staatsmann nicht entfremdet seyn, wenn er nicht außerhalb seiner Zeit und seines Volkes stehen, wenn er nicht die Prärogative der Intelligenz denjenigen Ständen überlassen will, die er zu lehren und zu leiten, deren in unzertrennlicher Verbindung stehende geistige und materielle Interessen er zu fördern berufen ist. Die Natur als der Inbegriff alles Erschaffenen und Bestehenden umschließt auch alle menschliche Verwickelungen, welche Regierung und Recht durchdringen sollen, um, auf Kenntniß der Sachen gestützt, überall die richtige Lesart zwischen Mein und Dein zu wählen, überall im menschlichen Leben das Rechte anzuordnen und es in seinen administrativen Beziehungen so zu leiten, daß es eine durch gerechten Schutz des Besitzthums, durch Erhöhung der natürlichen Güter, durch geordneten Haushalt des Staates beglückende Richtung erhalte. Die Naturwissenschaften sind ein Theil der Politik und Staatsökonomie geworden; darum aber würde ihre Apotheose zum demokratischen Princip werden, wenn

die Bildung der höheren Stände, in denen selbst Männer fürstlichen Ranges als selbstthätige und verdienstvolle Forscher der Natur den schönsten Musenkranz erringen, von dem Monopol und Privilegium derselben ausgeschlossen werden sollte. Wenn der Geistliche, wie schon sein Name andeutet, dazu berufen ist, das Reich des Geistes auf Erden zu fördern, so darf ihm nichts von dem entfremdet seyn, was zur Bildung des Geistes gehört, und wenn er neben der Offenbarung des höchsten Geistes durch das Christenthum auch eine Offenbarung desselben durch die Natur anerkennt, so darf ihm das Buch der Natur nicht mit sieben Siegeln verschlossen seyn; er muss in demselben zu lesen, seine Schrift zu deuten wissen, wenn er Gott aus der Natur predigen, wenn er das Leben derer, die mit ihren Thätigkeiten zunächst an die Natur gewiesen sind, verstehen und durch religiöse Weihe veredeln will. Dass die gesammte Wissenschaft und Kunst der Aerzte, welche in dem ihr eigenen Gebiete keine positive Urkunde eines offenbarten Glaubens und Gesetzes, keine ewige Autorität eines Hippokratischen Codex anerkennt, um so mehr auf freier Erforschung der Natur beruhe, dieß ist eine Wahrheit, welche längst von Niemand mehr verkannt wird. Wenn aber unter den medicinischen Secten in unsern Tagen selbst eine solche ihr Glück machen konnte, welche, den Brand eines Vulcans mit dem Decillionentheil eines ihm entlehnten Feuerfunkens zu löschen verheißend, alle Forschungen und Erfahrungen früherer Jahrtausende verwirft und den mühevollen, durch eine lange Reihe naturwissenschaftlicher Studien führenden Bildungsweg überspringt, so hat sich doch auch gerade dadurch die Ueberzeugung festgestellt, dass der Streit der medicinischen Theorien und Methoden nur auf dem Grund und Boden der Chemie *) und der ihr verwandten Naturwissen-

*) Liebig, über den Zustand der Chemie in Preußen, S 27.

schaften zur Entscheidung gebracht, und daß die Sicherheit der ärztlichen Kunst nur dann allgemeiner begründet werden könne, wenn der Zögling derselben schon in den jugendlichen Bildungsjahren an Beobachtung und Erforschung der Natur und an richtige Auffassung der natürlichen Dinge gewöhnt, wenn der dafür erforderliche Sinn zeitig durch mannigfaltige Uebungen erweckt und gestärkt werde, bevor er durch lange Unthätigkeit verknöchert und unbildsam geworden ist. So wird in allen Sphären höherer Bildung das Bedürfniß empfunden, an den durch die heutige Naturforschung gewonnenen Gütern Theil zu nehmen und von dem durch sie veranlaßten Umschwung in Ideen, Sitten und Einrichtungen nicht ausgeschlossen zu werden. Denn es handelt sich nicht mehr um ein rohes Aggregat von aufgestapelten Notizen und Nomenclaturen, nicht um kindische Spielereien mit bunten Bälgen und blinden Knalleffecten, sondern um eine rationelle Behandlung der Dinge, welche, von Principien ausgehend, in Sokratischer Weise von der Anschauung zum Begriff, vom Begriff zur Idee fortschreitend und die Masse der einzelnen Disciplinen zu einem methodischen Ganzen verbindend, alle Kräfte zu üben, den mündlichen und schriftlichen Vortrag zu bilden und zu harmonischer Entfaltung von Geist und Gemüth eine schätzbare Beihülfe zu leisten vermag.

Zwar hat sich vielfältig die Besorgniß offenbart, daß wenn die natürlichen Dinge so allgemein zu einer Grundlage und einem wesentlichen Bestandtheil der höheren Geistesbildung gemacht werden, diese selbst dadurch aus dem lichten Aether der Idee herabgezogen und in die niederen Sümpfe des Naturalismus und Materialismus versenkt werden möchte. Wie einst der Adel und die Herrlichkeit der römischen Republik durch die *avaritia* und *luxuria* vernichtet wurde, so fürchtet man, daß das Vorherrschen der mate-

riellen Interessen das geistige Princip des Menschenlebens ersticken, seine ideellen Strebungen hemmen, die höheren sittlichen Güter verschlingen, zur Vernichtung von Bildung und Humanität führen und dadurch das Menschengeschlecht in das Chaos einer modernen Barbarei versenken werde. So übertrieben auch diese Befürchtungen seyn, so viel auch bei ihrer Zersetzung des irrthümlichen Dunstes und Nebels entweichen möge, immer bleibt in ihnen einiges Residuum von Wahrheit. Leicht würde sich nachweisen lassen, wie so manche häufig beklagte Uebel der Zeit aus dieser Quelle fliefsen, doch möge es genügen, von der Gegenwart absehend auf eine der Geschichte angehörigen Thatsache zu verweisen, welche uns berechtigt, eine von dem religiösen Element geschiedene Naturbildung verwerflich zu finden, ich meine das der französischen Staatsumwälzung vorausgegangene, zu seiner Zeit so berüchtigte *Système de la nature*, welches den Menschen zu einem von der vis inertiae getriebenen Conglomerat thierischer Stoffe herabwürdigt, aus einer verfeinerten Sinnesorganisation alle intellectuelle und spirituelle Thätigkeiten ableitet und den Codex der Natur mit dem Motto: *Naturalia non sunt turpia*! an die Stelle aller göttlichen und menschlichen Gesetze setzt. Aber wie die Heimath neu entstandener und weit verbreiteter Krankheiten gewöhnlich auch das kräftigste Heilmittel derselben erzeugt, so bietet auch die befürchtete Epidemie des Materialismus in sich selbst das Mittel ihrer Heilung, welches, von einem kundigen Arzte angewendet, seine Wirkung nicht verfehlen wird; und dieses Mittel ist die Durchdringung und Belebung des Materiellen durch das Geistige und die ihm entsprechende Verbindung der naturwissenschaftlichen Studien mit der Religion, den sprachlichen und historischen Wissenschaften. Wie Leib und Seele zusammen die Einheit des Menschen bilden, und ihre Trennung den leiblichen

Digitized by Google

Tod und die leibliche Verwesung herbeigeführt, so geht das Materielle in den menschlichen Interessen in moralische Verwesung über, wo es von dem Geistigen abgelöst wird; aber wie die Schönheit des Leibes von einer schönen Seele belebt, sich zum Ideal der schönsten Form gestaltet, so wird auch das Materielle das Element des Lebensglücks und die Schule der Bildung, wenn das geistige Princip es durchlebt und veredelt. Dieß geschieht aber schon da, wo an das Materielle des Bedürfnisses der Wissenschaft und Erkenntniß sich anknüpft, und die dadurch verbesserten Einsichten und vervollkommneten Methoden eines rationellen Verfahrens an die Stelle des blinden, durch Gewohnheit und Herkommen bedingten Mechanismus gesetzt werden. Die Natur selbst hat uns dazu einen Fingerzeig gegeben, indem sie zu ihrer Behandlung größtentheils den Verstand jener Wissenschaft erfordert, welche durch Ernst und Strenge des Verfahrens vorzugsweise den Namen der Wissenschaft verdient. Die Mathematik ist es, welche der Naturkunde eng verschwistert, nächst ihr am meisten die materiellen Interessen gefördert hat, die Leuchte des Geistes für den Bergmann in der Tiefe der Gruben, wie für den Astronomen in der Höhe des Himmels. Sie vollzieht jene Rechnungen, auf denen der Verkehr von Handel und Wandel beruht, sie bewerkstelligt jene Vermessungen, welche für eine geregelte und fortschreitende Cultur des Bodens nothwendig sind, sie knüpft unzählige Erfolge der praktischen Naturkunde an ihre algebraischen Formeln, welche in der heutigen Welt an die Stelle der kolchischen und thessalischen Zauberformeln getreten sind, sie wirft über den Erdboden jenes trigonometrische Netz, dessen Fang die Schätze des Staates und des Geistes gleichmäßig bereichert. Wenn der Pflug zum Gegenstand von Verbesserungsversuchen gemacht wird, ist es eine mathematische Operation des Geistes,

durch die man materielle Vortheile erzielt, auf die abstractesten Lehren von der Kraft des Keils und des durch die Friction entstehenden Widerstandes gegründet. Was ist unglaublicher, als die Anwendung der Logarithmen durch Bauernsöhne zur Verbesserung des Wiesenbaues? und doch sehen wir die verdienstvolle Lösung dieses Problems durch die besten Erfolge belohnt. Jene Vereine, Ausstellungen, Feste, Preisvertheilungen, deren sich unsere Zeit als der ihr eigenthümlichen Gestaltungen und Verdienste um die praktische Naturkunde rühmt, und ähnliche von der Einsicht und dem Wohlwollen unserer Staatsregierungen begründete und geförderte Institute, was sind sie anders, als Mittel, den größten Theil der Bevölkerung neben der Erzielung materieller Vortheile an ein veredeltes, durch das Bewußtseyn anerkannter Bestrebung und durch befeuerten Wetteifer gehobenes Naturleben zu gewöhnen, oder mit andern Worten, in dem Materiellen das geistige Princip zu begründen, welches die Bewegungen des Volkslebens von Ideen abhängig macht und höheren patriotischen und sittlichen Tendenzen entgegenführt? Und so wird auch in dem Bereiche der höheren Bildung das Materielle seine Stelle finden dürfen, so weit es dazu geeignet ist, das Geistige aus sich zu entwickeln, ihm Halt und Beistand, Stoff und Nahrung zu gewähren. Der Zwiespalt zwischen dem Utile und Honestum ist für immer ausgeglichen, wenn wir dafür sorgen, daß die materiellen Stoffe, deren wir uns als Bildungsmittel bedienen, nicht durch den Mangel an geistiger Belebung, wie die Welt ohne Gott, in ein Chaos von todten Atomen zerfallen.

Wenn wir aber auf diese Weise das Materielle mit dem Geistigen vorschmelzen und durch das Geistige veredeln, indem wir es zum Gegenstand eines geistbildenden Studiums machen, und wenn wir das hierdurch gewonnene Material

Digitized by Google

der Unterweisung mit dem Eifer und Geschick bearbeiten, ohne welche das Werk der Bildung nirgends von statten gehen kann, so gewinnen wir dadurch einen Vortheil, welcher der höheren Bildung nicht bloß zur Ergänzung und Erhebung, sondern auch zur Empfehlung in dem gesammten Kreise des Volkes gereicht.

Es gab Zeiten, wo die höhere Bildung ein Vorrecht einzelner Stände und seltener Geister war, in deren Interesse es lag, ihr Erkennen und Wissen über der Sphäre des Volkslebens emporzuhalten und der Nimbus gelehrter Mysterien, der Gebrauch einer nur den Gelehrten verständlichen Sprache war hinreichend, um von dem Volke als Wunder angestaunt und verehrt zu werden. Heut zu Tage, wo Aufklärung und Bildung bis zu den niedrigsten Ständen und Berufsarten durchgedrungen ist und täglich mehr durchdringt, kann eine einzig und allein auf gelehrte, dem Bewußtseyn des Volkes entfremdete Gegenstände basirte Bildungsweise zwar immer noch individuelle Wichtigkeit haben; aber so bald sie in strenger Abgeschlossenheit als eine universelle sich geltend macht, pflegt sie in der Oeffentlichkeit des bürgerlichen und socialen Lebens nicht mehr in gleicher Weise Halt und Vertrauen zu finden. Mehr und mehr schwinden die Entfernungen von Raum und Zeit, welche die Völker aus einander hielten, mehr und mehr fallen die Schranken, welche die verschiedenen Berufsarten im Leben von einander trennten; überall zeigt sich ein Geist der Verbrüderung und Aneinanderschließung unter den Völkern und Ständen des Volks, der durch gemeinsame Interessen genährt, mit gemeinsamen Kräften und Mitteln Schweres zu bewältigen, Großes zu erreichen strebt; auch der Beruf der geistigen Bildung empfindet dessen Wirkungen und gestaltet sich nach seinen Anforderungen. Auch hier soll das Todte und Veraltete abgestoßen, die Erzeugung eines leben-

digen Organismus, der alle höhere geistige und physische Bedürfnisse in sich aufnimmt und sie befriedigt, ermöglicht werden. Nicht todt und ohne Berührung neben einander sollen die zur Bildung bestimmten Wissenschaften liegen, als gehörten sie nicht einem und demselben Wesen an, sondern durch den Geist zu einem lebendigen Ganzen vereinigt sollen sie in ihm sich gestalten und durch ihn wirken. Erst daraus entspringt eine allgemeine menschliche Bildung, die in fruchtbarem Zusammenhange steht mit dem Leben und mit dem speciellen Berufe, dem man sich widmet. Eine gänzliche Ablösung der gelehrten Bildung von der allgemeinen Volksbildung würde zur Isolirung der ersteren führen, in der sie allenfalls nur noch als ein Auswuchs eines umgestalteten Organismus ein verkümmertes Daseyn fristen, als Trümmer der Vorwelt nur noch für einzelne Forscher wichtig seyn würde. Sie würde mit den gangbaren Begriffen und Verhältnissen der bürgerlichen Gesellschaft in einen nachtheiligen Contrast tretend das Geschick des Tantalus erneuern, wenn sie ausgeschlossen seyn sollte von einer zeitgemäfsen Theilnahme an den mit der Zeit gemachten Fortschritten der gesammten Cultur des Volks. Vielmehr sind die Blüthen aller Volksbildung und die Spitzen aller Tugenden die einzig brauchbaren Materialien für die Grundlage der höheren Bildung, und sollte dieser ein so wichtiger Bestandtheil fehlen, wie der naturwissenschaftliche dermalen für das Volksleben geworden ist, so würden ihr zugleich Grund und Boden fehlen in den Herzen und Neigungen des Volks und in der heutigen Oekonomie der menschlichen Dinge. Die Idee der Humanitätsbildung würde der öffentlichen Wahrnehmung nur noch in der Form der Carricatur als bösartige Inhumanität erscheinen, welche durch eigensinniges Festhalten an dem für veraltet und nutzlos Gehaltenen der Ergreifung des Nothwendigen und Brauchbaren

Digitized by

und somit dem Lebensglück der Zöglinge und ihrer Familien hindernd in den Weg trete. Sie würde in die Kategorie jener Handwerke zu fallen scheinen, welche durch die Anwendung neu entdeckter Naturkräfte und neu erfundener Constructionen und Einrichtungen überflüssig geworden sind und in einer Welt neuer Sitten und Gewohnheiten vergebens darnach streben, ihre Stelle zu behaupten. Der gröfste und jedenfalls unvermeidliche Nachtheil endlich würde die Macht des moralischen Einflusses auf die Zöglinge der höheren Bildung seyn, die an den Gegenständen ihrer Thätigkeit irre werdend und von angeregten Zweifeln an dem Werthe der ihnen auferlegten Studien hin und her getrieben das Interesse an denselben verlieren, die eifrigsten Bemühungen ihrer Lehrer durch Apathie und Indolenz vereiteln und in die unglücklichste aller Stimmungen, in die frühzeitige Ueberzeugung von der Werthlosigkeit und Absurdität aller menschlichen Dinge verfallen würden.

Wenn wir aber sehen, wie seit einem Decennium in den Culturverhältnissen von Deutschland ein Umschwung der Ideen eingetreten ist, welcher mannigfaltig die Wissenschaften erweitert, neue Mittel und Wege der Bildung geschaffen, die Geister der Gelehrten und des Volks in Bewegung gesetzt hat, so wollen wir die Hoffnung festhalten, dafs nach dem endlichen Verlauf dieser Katastrophe das Alte und auf der Tradition der Jahrhunderte Beruhende in seinem Bestand und Werth anerkannt, zugleich aber auch durch das Neue geläutert und ergänzt sich gestalten werde. Halten wir es in diese Fluctuationen des heutigen Bildungswesens weder mit dem Princip des Umsturzes, noch mit dem der Stabilität; huldigen wir weder der äufsersten Linken noch der Rechten, sondern suchen wir in der richtigen Mitte durch Verbindung des beiderseitigen Guten das Heil und den Segen der Zukunft zu fördern. Dem Blick, der

Digitized by Google

auf der Oberfläche der Dinge hingleitet, erscheinen Wasser und Feuer als feindselige, unmischbare Elemente; wer tiefer geforscht hat, weifs, dafs auf der Verbindung von Wasser und Feuer der gesammte Erzeugungs- und Ernährungsprocefs der Natur und des Lebens beruht. So ist auch im Procefs der geistigen Bildung das Eine nicht Alles in Allem und für Alle. Das Eine, ausschliefslich gefördert, bleibt selbst in der tiefsten Gründlichkeit und höchsten Vollendung doch nur ein armseliges Stückwerk menschlichen Wissens oder Nichtwissens. Darum ist aus dem Vielen die höhere Einheit, die harmonische Bildung aller Geisteskräfte zu gestalten, und es gilt von dem Individuum, wie von der Menschheit das Wort, dafs nur aus der Kräfte schön vereintem Streben sich das wahre Leben erhebe. Verbinden wir darum die naturwissenschaftliche mit der classischen Bildung zu einem von dem Worte Gottes durchdrungenen Ganzen, zu einer vereinigten, die Zeit beherrschenden geistigen Macht, zu jener concordia discors, deren scheinbare Widerstrebungen in der gläubigen Verehrung des göttlichen Geistes ihre höchste Lösung finden. Müssen wir hierbei, wie bei jedem System der Vermittelung und der rechten Mitte, auf den Beifall extremer Parteien Verzicht leisten, so wird doch das ihm entsprechende consequente Walten und Wirken, durch höheren Schutz gesichert und durch glückliche Erfolge überzeugend, zuletzt durch innere Kraft und Gediegenheit sich überall Bahn brechen und nicht blofs in dem Bewufstseyn redlichen Strebens, sondern auch in der dankbaren Anerkennung der Verständigen und Wohlwollenden seinen schönsten Triumph gewinnen. Nur so ist ein Unterricht möglich, der das für das Leben Brauchbare gewährt und zugleich in der Seele das Licht heiliger Wahrheiten entzündet und ihr jene Liebe gibt, die sich vom Schoofse der Erde zum Sitze des himmlischen Vaters em-

Digitized by Google

porschwingt. Bei aller Verschiedenheit der Studien aber, bei allem Fortschritte der Bildung mufs doch das Eine gemeinsam und unverändert bleiben, was unermefslich und ewig ist, jene Weisheit, welche die Wege zur Ewigkeit zeigt und Sterbliches in Unsterbliches verwandelt. Geschmack und Sitte ändern sich, Methoden und Einrichtungen wechseln; Alles, was der irdische Sinn in Beschlüssen und Formen verordnet oder in Werken und Denkmälern aufthürmt, fällt bald zusammen; an Alles legt die Zeit ihre zerstörende Hand an. Jener Weisheit nur kann kein Abbruch gethan werden, kein Zeitalter wird sie vertilgen, keins sie schwächen, sie bleibt das letzte und unverrückbare Ziel aller höheren Bildung.

Grundrifs der Chemie von F. Wöhler.

Zweiter Theil, organische Chemie. Berlin 165 Seiten in 8.

Von diesem Grundrisse war bis jetzt nur der erste Theil, die unorganische Chemie, herausgekommen. Mit der in diesem Jahre erschienenen sechsten Auflage desselben habe ich nun auch einen zweiten Theil, die organische Chemie, verbunden. In der Vorrede einer früheren Ausgabe sind bereits die Gründe, die mich zur Ausarbeitung des ersten Theils bestimmt hatten, so wie der Gesichtspunkt, aus dem ich das Buch betrachtet zu haben wünschte, angedeutet worden. Sie gelten auch für diesen zweiten Theil, welcher in demselben Sinne die Chemie der organischen Verbindungen enthält. Er ist also weit entfernt auf die Bedeutung eines Lehrbuchs Anspruch zu machen; er ist allein nur als Leitfaden für Vorträge, und zunächst eigentlich nur für meine eigenen bestimmt. In diesem Theile der Wissenschaft war, weil er der schwierigere und erst nur theilweise entwickelte ist, ein solches kurzes Compendium noch mehr ein Bedürfnifs geworden, namentlich für diejenigen, welche die Chemie nur als Vorbereitungs- oder Hülfswissenschaft zu studieren haben, also ganz besonders für die Medicin Studierenden. Je weiter man in der Erkenntnifs der organischen Natur gelangt, um so deutlicher stellt es sich heraus, dafs eine klare Einsicht in die chemischen Verhältnisse der organischen Körper von eben so grofser

Wichtigkeit seyn müsse, wie die genaue Kenntnifs des Baues der Organe. Es ist offenbar, dafs die Chemie einen der wesentlichsten Theile der Physiologie ausmacht. Denn wenn auch der Physiolog ohne Chemiker zu seyn, die Erscheinungen im lebenden Körper *beobachten* und *beschreiben* kann, so ist es doch einleuchtend, dafs wenn *Erklärungen* verlangt werden, diese nur aus rein chemischen und physischen Gesetzen hergeleitet werden können. Wir sind in der Kenntnifs des Organismus lebender Wesen nicht so weit vorgedrungen, dafs wir die letzten Fäden anzugeben vermöchten, woran die Lebenskräfte unmittelbar wirken; so viel aber wissen wir, dafs diese unmittelbaren Einflüsse im Körper fortwirken, und dafs diese Fortwirkung im Organismus durch chemische und physische Kräfte vermittelt wird, so dafs alle Erscheinungen, welche daher rühren, d. h. fast alle Erscheinungen, welche wir sehen und beobachten, ausschliefslich den Gesetzen der Chemie und Physik unterworfen sind und durch sie ihre vollständige Erklärung finden müssen, wie z. B. die Umwandlungsprocesse der Materie, worauf Wachsthum, Ernährung, Reproduction beruhen. Die Physiologie ist schon weit genug fortgeschritten, dafs jeder, welcher selbst untersucht, bald durch sein Bedürfnifs auf die Wichtigkeit und die grofse Rolle hingewiesen wird, welche die Chemie in seiner Wissenschaft spielt. Diese Ueberzeugung, in welcher alle wahren Forscher übereinstimmen, ist freilich noch lange nicht zur Anerkennung aller derer gelangt, welche sich mit Physiologie beschäftigen. Noch Vielen ist es bis jetzt unbekannt, dafs jene Vorgänge im lebenden Körper identisch mit chemischen Processen sind; noch Vielen ist die Chemie gewissermafsen eine andere Natur, deren besondere Kräfte nur in den Laboratorien wirken, deren Erscheinungen und Gesetze, die sie freilich nicht kennen, nicht anwendbar seyen auf die Vorgänge im lebenden Körper. Sie sehen in ihr nur eine Kunst, gewisse Erscheinungen und Verbindungen hervorzubringen, deren Studium für den Arzt nur in sofern nothwendig sey, als er dadurch eine Kenntnifs der Darstellung und Natur der Medicamente erlange, als er dadurch erfahre, welche Substanzen er in einem Recepte nicht zusammen verschreiben dürfe. Solche beschränkte Ansichten von dem Werthe und der Anwendbarkeit einer Wissenschaft, die einen Theil der Basis seines ganzen Wissens ausmachen soll, dürfen nicht mehr auf die kommende Generation gelangen, sie müssen für immer untergehen in einem gründlichen Studium der Naturwissenschaften überhaupt. Gegen diese wissenschaftlichere Anwendung, welche die Medicin von der Chemie machen kann, mufs die Bedeutung ihrer Anwendbarkeit auf Pharma-

Digitized by Google

cie, so wichtig auch diese praktische Seite ist, ganz untergeordnet erscheinen. Als Gegenstand des Studiums betrachtet, ist allerdings das Gebiet der gesammten Medicin, schon an und für sich grofs genug durch die eigentlichen medicinischen Theile, in Folge der aufserordentlichen und immer fortschreitenden Entwickelung der dazu gehörenden Naturwissenschaften zu einer Ausdehnung gelangt, dafs es für den Studierenden keine kleine Aufgabe ist, sich in dem kurzen Zeitraume der academischen Studienjahre in allen Theilen gründliche Kenntnisse zu erwerben. Um so mehr Gewicht aber ist darauf zu legen, in der Anleitung dazu, also bei dem Vortrage, das Studium der vorbereitenden oder Hülfswissenschaften so zugänglich und erleichternd zu machen, als es unbeschadet der Gründlichkeit und des zu erreichenden Zweckes geschehen kann. Vielleicht bleibt dieser hier für Viele oft dadurch unerreicht, dafs man ihnen zu viel giebt und dadurch Begriffe und Gedächtnifs verwirrt. Bei einem Vortrage der Chemie, der, wie im Allgemeinen auf den Universitäten vorzugsweise für Medicin Studierende bestimmt ist, kann eine Menge von Thatsachen, wenn sie auch an und für sich wichtig sind, die aber nur Analogien ausmachen, weggelassen werden; sie hatten vielleicht gröfseren Werth zur Zeit ihrer Entdeckung, als sie noch allein standen und zur Feststellung neuer Begriffe und Ansichten dienten; aber für den Studierenden können sie ganz entbehrlich geworden seyn. Eben so unwesentlich und nur verwirrend in vielen Fällen ist die Anführung der Menge jener unbedeutenden Eigenschaften und Reactionen der Körper, denen kein allgemeineres theoretisches Verhältnifs zu Grunde liegt, und die nur für den, der sich speciell und praktisch mit Chemie beschäftigt, von Interesse seyn können. Alle nur unvollständig ermittelten, noch zweifelhaften Verhältnisse, mit Ausnahme etwa solcher Fälle, wo Punkte von gröfserer theoretischer Wichtigkeit in Frage kommen, oder wo man Gelegenheit hat, den Studierenden zum eigenen Forschen anzuregen, können übergangen werden. In der Regel ist es zwecklos, den Anfänger an Discussionen Theil nehmen zu lassen, die später auf dem Wege der Erfahrung entschieden werden können. Man mufs hier vermeiden, ihm Ungewisses, Unentschiedenes zu geben, man mufs aus der grofsen Masse von grofsentheils noch unverarbeitetem Material, welches die organische Chemie enthält, für den Vortrag nur dasjenige auswählen, was wir sicher zu kennen glauben; aber nicht blofs das, was dem Lernenden als Stoff und Thatsächliches nothwendig ist, sondern besonders das, was zur Entwickelung allgemeiner Begriffe und Ansichten dienen kann. Die Beschreibung einer Menge von gemengten

Substanzen, wie z. B. die vielen rohen Harze, Gummiharze Oele etc. kann bei dem Vortrage aus der organischen Chemie ganz entfernt bleiben, sie gehören mehr in die Pharmacognosie oder technische Chemie, es reicht vollkommen hin, ihre Natur im Allgemeinen auseinander zu setzen und an einem oder dem andern genau gekannten Beispiele die Beziehung ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens zu anderen Körpern zu erläutern. Ueberall muſs die Entwickelung der Zersetzungs- und Umsetzungsprocesse nach den Zahlen- und Gewichtsverhältnissen die Hauptsache bleiben.

Was die sogenannten thierischen Stoffe betrifft, deren Natur noch so wenig bekannt ist, so bin ich der Meinung, daſs ihre Abhandlung und Betrachtung eigentlich mehr einen Gegenstand der Physiologie, als der reinen Chemie ausmache. Namentlich bezieht sich dieſs auf die eigentlich lebensfähigen, die Lebensverrichtungen im thierischen Körper bedingenden Grundstoffe, deren bloſs chemische Abhandlung, ohne gleichzeitige Berücksichtigung ihrer physiologischen Verhältnisse und ohne Beschreibung der Organe, von denen sie gebildet werden oder welche sie ausmachen, von geringer Wichtigkeit seyn würde. Auch ist das, was darüber in der Kürze angeführt ist, nicht eigentlich für den Vortrag bestimmt, sondern enthält gewissermaſsen nur, zur Erleichterung der Uebersicht für den Studierenden, einen Auszug der rein chemischen Verhältnisse aus der Physiologie, wobei aber dennoch durch kurze Andeutung des Baues der Organe und ihrer Verrichtungen auf den Zusammenhang derselben mit der chemischen Constitution hingewiesen ist. Nur diejenigen Substanzen, welche bei den Umwandlungsprocessen im thierischen Körper als nothwendige, für denselben aber nicht weiter anwendbare Nebenprodukte erzeugt und aus dem Organismus excernirt werden, wie z. B. Harnsäure, Harnstoff, gehören hinsichtlich ihrer speciellen chemischen Verhältnisse wieder mehr dem Gebiete der reinen Chemie an.

In Bezug auf die Ordnung, in welcher die Gegenstände in diesem Leitfaden abgehandelt sind, glaubte ich, diejenige wählen zu müssen, welche für den Vortrag die angemessenste schien und von dem im Augenblicke überhaupt noch zu frühzeitigen Versuche, die organischen Körper nach einem streng wissenschaftlichen Principe zu ordnen, abstrahiren zu müssen. Nach einer kurzen Einleitung über Begriff und Zusammensetzung derselben sind die aus dem Pflanzenreiche abstammenden Stoffe nach folgenden, mehr empirischen Hauptgruppen aufgeführt: 1) Säuren, 2) Basen, 3) indifferente Stoffe, 4) die Gährung des Zuckers und ihre Produkte, 5) Zersetzung organischer Körper in höherer Temperatur.

Digitized by

Bei den Säuren sind nur die natürlich vorkommenden oder die durch Umsetzungen aus diesen entstehenden Säuren angegeben, aufserdem ihre wichtigsten Salze. Andere Säuren, die nur als Umwandlungsprodukte aus indifferenten Körpern entstehen, sind bei diesen erwähnt, z. B. Schleim- und Zuckersäure beim Zucker, Zimmtsäure beim Zimmtöl, die fetten Säuren bei den Fetten.

Die indifferenten Stoffe sind eingetheilt: 1) in diejenigen, welche die allgemeinen näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs ausmachen, und 2) diejenigen, die nur von einzelnen Gattungen oder Arten erzeugt werden. In der ersteren Gruppe sind die sowohl im Pflanzen- als im Thierreiche natürlich vorkommenden Fette nach dem vorwaltenden, einfachen fetten Körper, den sie enthalten, geordnet, also nach Stearin, Margarin etc. Unter den flüchtigen Oelen stehen nicht diejenigen, welche Zersetzungsprodukte von anderen Körpern sind, wie z. B. Bittermandelöl, Spiräaöl, sondern diese folgen erst bei Amygdalin, Salicin, von denen sie so wenig getrennt werden können, wie die fetten Säuren von den Fetten.

Die wichtigen Produkte von der Zersetzung des Alkohols sind nach den vier hypothetischen Radikalen: Aethyl, Acetyl, Formyl und Elayl geordnet. Unter Aethyl wird der Aether und seine Verbindungen, unter Acetyl die Essigsäure, ihre Salze und Zersetzungsprudukte etc., unter Formyl die Ameisensäure, ihre Salze und die Verbindungen ihres Radicals, unter Elayl der sogenannte Chloräther, die kohlenwasserstoffhaltigen Platinsalze etc. abgehandelt.

Der Abschnitt von der Zersetzung organischer Körper durch höhere Temperatur enthält hauptsächlich die merkwürdigen Produkte von der Destillation des Holzes und der Steinkohlen (Holzgeist, Naphtalin etc). Den Schlufs macht der Abschnitt von den Thierstoffen.

Anzeige.

In dem *pharmaceutisch-chemischen Institute* zu *Jena* beginnen, wie gewöhnlich, auch bald nach Ostern 1841 die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Sommersemester. Anmeldungen zur Theilnahme an dieser seit 12 Jahren wirksamen Lehranstalt sind an den unterzeichneten Director derselben möglichst frühzeitig zu richten. Der *fünfte* Bericht über dieses Institut, an welchem bis jetzt 140 Pharmaceuten als ordentliche Mitglieder und aufserdem manche der praktischen Chemie Beflissene als aufserordentliche Mitglieder Theil nahmen, findet sich im Archiv der Pharmacie, von R. Brandes und H. Wackenroder. Jan. 1839, und der *sechste* Bericht in derselben Zeitschrift, Januar 1841.

Jena, am 1. Januar 1841.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath u. Professor.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVII. Bandes drittes Heft.

Verhalten der Fette gegen Metalloxyde; Seifen und Pflaster;

von *Justus Liebig*. *)

Die eigenthümlichen Veränderungen, welche die fetten Körper durch Alkalien und Bleioxyd erfahren, sind am längsten bekannt.

Die Verbindungen, welche durch die ersteren entstehen, heifsen *Seifen*, die Bleioxydverbindungen heifsen *Pflaster*. In dem alten Testamente wird die Seife von Jesaias erwähnt. Galen, Oribasius, Aegineta und Actius erwähnen der gallischen; Plinius bemerkt, dafs die beste aus Ziegentalg und Holzasche bereitet werde, und bei den Deutschen eine feste und eine weiche Seife im Gebrauch sey.

Die Zusammensetzung der Seifen und Pflaster und ihre Bildungsweise war bis auf Chevreul als gänzlich unbekannt anzusehen; vor 1813 hielt man sie für Verbindungen von Alkalien oder Bleioxyd mit Fett oder Oel, von denen die ersteren die Fähigkeit der Seife sich in Wasser aufzulösen, vermittelten; man hatte zwar beobachtet, dafs das Oel oder Fett aus einer Seife abgeschieden, sich leichter wie vorher in Alkohol auflöse, und beim unmittelbaren Zusammenbringen mit Alkali wieder die Seife herzustellen vermöge; allein

*) Aus Geiger's Handbuch der Pharm. V. Aufl.

Digitized by Google

dieſs blieben isolirte Beobachtungen, an die sich keine Art von Vorstellungen anknüpfen lieſsen. Die wichtigste Entdeckung unter diesen war unstreitig die des Oelzuckers von Scheele, oder des Glyceryloxydhydrats bei der Pflasterbereitung aus Olivenöl und Bleioxyd; es war dieſs die einzige, welche den Entdeckungen des groſsen Naturforschers vorging, dem man die Kenntniſs von der Natur der Fette überhaupt, so wie über ihr allgemeines und besonderes Verhalten verdankt. Bei der Untersuchung einer Seife beobachtete 1813 Chevreul, daſs ihre Auflösung in heiſsem Wasser mit einer groſsen Menge Wasser vermischt sich trübte und eine perlmutterglänzende Materie fallen lieſs, welche er aus Alkali und einer bis dahin unbekannten fetten Materie von entschieden sauren Eigenschaften zusammengesetzt fand. Dieſs war der Ausgangspunkt einer der groſsartigsten Arbeiten, welche die Geschichte der Chemie aufweist, in welcher er nicht allein eine groſse Reihe, bis dahin unbekannter Verbindungen entdeckte, sondern auch die Grundlagen aller gegenwärtig herrschenden Methoden in der Analyse und Untersuchung organischer Materien überhaupt feststellte. Sein hoher philosophischer Geist erkannte zu einer Zeit, wo Forschungen dieser Art nur wenig Anklang und Aufmunterung fanden, daſs die Elementaranalyse für sich allein nur ein schwaches Hülfsmittel ist, um zur sicheren Erkenntniſs der Zusammensetzung eines complexen organischen Körpers zu gelangen, daſs zur Controle und Beurtheilung ihrer Richtigkeit ein gründliches Studium der Veränderungen gehöre, welche diese Körper durch die Einwirkung anderer erfahren und daſs zuletzt nur die Kenntniſs der Quantitäten der hierbei gebildeten Produkte und ihrer Zusammensetzung, zu einer unzweifelhaften Kenntniſs der Zusammensetzung des Körpers führe, aus dem sie entstanden sind. Das gegenwärtig herrschende Princip einer

jeden organischen Untersuchung, einen Körper nämlich einer Reihe von Veränderungen zu unterwerfen, und, aus der Ausmittelung des Zusammenhangs dieser Veränderungen seine Zusammensetzung zu begründen, dieſs Princip verdankt man Chevreul. Es führte ihn den richtigen Weg zu zahlreichen Entdeckungen und schützte ihn vor Fehlern zu einer Zeit, wo alles Irrthum war, was nur entfernt die Kenntniſs der complexen organischen Materien berührte. In der ganzen Zeit, wo man den hohen Werth dieses Princips nicht anerkannte, machte man Analysen und Beobachtungen, aber man machte keine, welche geeignet waren, klare Vorstellungen zu begründen und Licht in einem undurchdringlichen Dunkel zu verbreiten. Erst seit 1824, wo Dumas und Boullay dieses Princip auf die Untersuchung der zusammengesetzten Aetherarten anwandten, gab seine Anwendung auf organische Untersuchungen überhaupt den Impuls zu dem auſserordentlichen Aufschwung, den seither die organische Chemie genommen hat.

Chevreul zeigte, daſs alle unter dem Namen Schmalz, Oel und Talg begriffenen Fette aus drei, in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit einander vereinigten Materien, aus einem, bei gewöhnlicher Temperatur und unter 0° stets flüssigen Substanz, dem *Olein*, und aus zwei festen Fetten bestehen, wovon er das eine mit *Stearin* (aus Hammelstalg), das andere mit *Margarin* bezeichnete, beide durch ihren Schmelzpunkt und durch die Säuren von einander verschieden, die man durch ihre Zersetzung daraus erhält.

Bei der Behandlung eines Fettes, d. h. einer Glyceryloxydverbindung mit einer metallischen Basis, mit einem Alkali, Blei- oder Zinkoxyd tritt Zersetzung ein; die Alkalien oder Metalloxyde vereinigen sich mit den darin enthaltenen fetten Säuren, die ersteren zu löslichen Seifen, die andern zu unlöslichen Salzen zu Pflastern. Das Glyceryloxyd ver-

Digitized by Google

bindet sich in dem Moment seiner Trennung von den fetten Säuren mit Wasser und bildet damit Glyceryloxydhydrat oder Oelsüfs, Oelzucker.

Das Gewicht des Glyceryloxydhydrats addirt zu dem des wieder abgeschiedenen Hydrats der fetten Säuren beträgt mehr, als die Menge des zur Seifenbildung genommenen Fettes. Dieser Gewichtsüberschufs erklärt sich aus dem Wasseraufnehmen des Glyceryloxyds und der fetten Säuren, welche im freien Zustande als Hydrate wieder erhalten werden.

Bei der Zersetzung der Fette durch Alkalien werden aufser den genannten Produkten keine andern gebildet, und bei Abschlufs oder Zutritt der Luft geht die Seifenbildung auf gleiche Weise von statten. Nur wenn die fetten Körper Verbindungen von Glyceryloxyd mit flüchtigen riechenden Säuren enthalten, besitzen die gebildeten Seifen Geruch. Bei der Anwendung von starken Laugen trennen sich die gebildeten Seifen von der concentrirten Flüssigkeit und sammeln sich auf der Oberfläche derselben; das Glyceryloxyd bleibt stets in Auflösung in der alkalischen Flüssigkeit. Bei der Anwendung von schwachen verdünnten Laugen bleibt die gebildete Seife in der heifsen Flüssigkeit gelöst; beim Erkalten erstarrt sie zu einer gallertartigen, mehr oder weniger schmierigen, weifsen undurchsichtigen oder durchscheinenden Masse, zu dem sogenannten *Seifenleim*.

Man unterscheidet *feste harte Seifen* und *Schmierseifen*; die letzteren werden aus trocknenden Oelen erhalten und enthalten als alkalische Basis das Kali; um die Consistenz dieser Seifen zu verstärken, werden Talg oder fette Oele bei der Fabrikation zugesetzt, welche für sich feste Seifen bilden.

Die harten Seifen enthalten als Basis das Natron und werden im Allgemeinen aus vegetabilischen, nicht trocknenden Oelen oder Talgarten dargestellt.

Digitized by Google

Die Natronseifen werden in Frankreich und England direct mit kaustischer Soda und Fett, in Deutschland durch wechselseitige Zersetzung von Kaliseifen mit Chlornatrium dargestellt.

Die im Handel vorkommenden Seifen, aus vegetabilischen Fetten dargestellt, bestehen aus Gemengen von ölsaurem und margarinsaurem Alkali; die aus thierischen Fetten sind Salze mit alkalischer Basis von Talg-, Margarin- und Oelsäure.

Die Natron- und Kaliseifen sind leicht in heifsem Wasser und Alkohol löslich, Zusatz von vielem Wasser zur wässrigen Auflösung bewirkt eine Scheidung, die neutralen Salze der Talg- und Margarinsäure zerlegen sich in freies Alkali, was gelöst bleibt, und in saures talg- oder margarinsaures Alkali, was in Gestalt von krystallinischen perlmutterglänzenden Flittern sich zu Boden setzt.

Die äufsere Beschaffenheit der Seifen, die Festigkeit nämlich oder die Weichheit, hängt von ihrem Verhalten zum Wasser ab. Die Seifen sind hart, wenn sie das Wasser, was sie enthalten, durch blofse Aussetzung an die Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren und lösen sich langsam in Wasser, ohne sich zu zertheilen. Die weichen Seifen können im Gegentheil an der Luft nicht getrocknet werden, sie halten mehr oder weniger Wasser zurück, wodurch sie weich oder gelatinös werden. Im trockenen Zustande mit Wasser übergossen, lösen sie sich darin auf, indem sie zerfliefsen.

In Hinsicht auf die Basen findet sich stets, dafs die Kaliseifen leichter in Wasser löslich sind, als die Natronseifen.

Das talgsaure *Natron* kann als der Typus der harten Seifen betrachtet werden; mit dem zehnfachen Gewicht Wasser in Berührung, erleidet es keine bemerkbare Ver-

Digitized by Google

änderung. Das talgsaure *Kali* bildet mit derselben Menge Wasser einen dicken Schleim.

Oelsaures Natron ist in 10 Theilen Wasser löslich. Das ölsaure Kali löst sich in 4 Th. und bildet mit 2 Th. Wasser eine Gallerte; es besitzt eine so grofse Anziehung zum Wasser, dafs 100 Th. davon in feuchter Luft 162 Th. absorbiren. Die Margarinsäure verhält sich ähnlich, wie die Talgsäure. Es folgt hieraus von selbst, dafs die Seifen um so weicher sind, je mehr ölsaures und um so härter, je mehr talg- und margarinsaures Salz sie enthalten.

Die Natronseifen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Kochsalz oder gegen eine Auflösung davon in Wasser. Der Natronseife geht nämlich, wie den thierischen Materien, der Muskelfaser etc. die Fähigkeit ab, von Kochsalzlösung bei einem gewissen Concentrationsgrade durchdrungen zu werden, oder sich darin aufzulösen und diese merkwürdige Eigenschaft, welche andere Salze, wenigstens essigsaures Kali ebenfalls, wiewohl in weit schwächerem Grade besitzen, läfst sich als die Hauptbedingung, wenn auch nicht der Seifenbildung, wohl aber der Seifenfabrikation betrachten; von ihr ist die Abscheidung alles freien Alkali's, des Glyceryloxyds, die Reinigung also und die Form, sowie der Wassergehalt abhängig, in welcher die Seife im Handel vorkommt.

Bringt man feinzertheilte Seife in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommt, in eine bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigte Auflösung von Kochsalz, so schwimmt sie darauf ohne davon benetzt zu werden, erhitzt man sie damit zum Sieden, so vertheilt sie sich ohne zu schäumen in Gestalt von gallertartigen Flocken, welche auf der Auflösung sich sammeln und nach dem Erkalten sich zu einer festen Masse wieder vereinigen, aus der die Kochsalzlösung abfliefst, wie Wasser von Fett.

Nimmt man von den gallertartigen Flocken aus der

heifsen Flüssigkeit heraus und läfst sie erkalten, so erstarren sie zu einer undurchsichtigen festen Masse, welche beim Zerdrücken zwischen den Fingern sich zu feinen Blättern zertheilt, ohne dafs Theile davon zwischen denselben kleben bleiben.

Ist die Kochsalzlösung nicht gesättigt, enthält sie also weniger Salz, als sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze aufzunehmen vermag, so tritt eine Theilung des Wassers ein; die Seife nimmt eine gewisse Quantität Wasser in sich auf, die Flocken zertheilen sich beim Sieden in der Flüssigkeit. Aber selbst wenn das Wasser nur $^1/_{400}$ Kochsalz enthält, tritt beim Sieden keine Lösung ein.

Läfst man die mit verdünnter alkalisch gemachter Kochsalzlösung gekochte Seife in der Flüssigkeit erkalten, so sammelt sie sich ebenfalls wieder auf der Oberfläche und erstarrt zu einer Masse, deren Zustand der Festigkeit oder Weichheit abhängig ist, von dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, d. h. von dem Wassergehalte, den sie aus der Kochsalzlösung aufgenommen hat.

Läfst man die verdünnte Kochsalzlösung mit der Seife längere Zeit sieden, so blähen sich die wasserreichen Flocken der zertheilten Seife, die Mischung nimmt eine zähe schaumartige Beschaffenheit an; auf einen Spatel genommen, bemerkt man aber stets, dafs die Flocken in der wässrigen salzartigen Flüssigkeit nicht gelöst sind, dafs die letztere sich davon trennt und abfliefst, während die Flocken der Seife an dem Spatel hängen bleiben. Die erkalteten und erstarrten Flocken sind alsdann schmierig und klebend an den Fingern beim Druck oder Zertheilen und diese Klebrigkeit nimmt bis zu einem gewissen Grade mit ihrem Wassergehalt zu.

Beim fortgesetzten Sieden verändert sich die Beschaffenheit dieser Mischung; in dem Verhältnifs nämlich, als die

Salzlösung durch die Verdunstung Wasser verliert, entzieht sie das verlorne Wasser den gallertartigen Flocken wieder, diese nehmen eine minder vertheilte Beschaffenheit an, die siedende Mischung fährt fort zu schäumen, allein die Schaumblasen werden gröfser.

Es kommt zuletzt ein Zeitpunkt, wo die Salzlösung den Punkt ihrer Sättigung erreicht hat; vor demselben sieht man grofse glänzende mit Farben spielende Blasen sich bilden und ganz kurze Zeit darauf verschwindet aller Schaum, die Flüssigkeit siedet ohne ferner in die Höhe zu steigen oder consistente Blasen zu werfen, alle Seife findet sich in einer durchscheinenden, durch dazwischenliegende Kochsalzlösung mehr oder weniger zertheilte Masse auf der Oberfläche derselben, sie ist jetzt in den Zustand übergegangen, wo Kochsalzlösung und Seife sich gegenseitig kein Wasser mehr entziehen. Diesen Zustand bezeichnen die Seifensieder mit *Kern*. Wird die weiche Seife aus der heifsen Flüssigkeit herausgenommen und in passenden Vorrichtungen erkalten lassen, wobei man, so lange sie noch weich ist, durch Umrühren eine völlige Vereinigung der Seife und Zusammenfliefsen der Salzauflösung bewirkt, so ist sie nach dem Erkalten so fest, dafs sie nur schwierig einen Eindruck mit den Fingern annimmt; sie hat alles Klebende völlig verloren und ist nun in dem Zustande, in welchem sie *Kernseife* genannt wird.

Aus einer concentrirten alkalischen Auflösung von Seife in Wasser scheidet sich die aufgelöste Seife bei Zusatz von Kochsalz oder Kochsalzlösung in gallertartigen Flocken ab, und es entsteht eine Mischung, die sich genau so verhält, wie die feste Seife, die man mit verdünnter Kochsalzlösung sieden liefs.

Kohlensaures Kali und Kalihydrat verhalten sich in concentrirten Lösungen genau wie Kochsalz, d. h., sie bewirken

Digitized by Google

eine Scheidung der aufgelösten Seife von der alkalischen Flüssigkeit in der sie absolut unlöslich ist.

Die Anwendung des eben angeführten Verhaltens auf die Seifenfabrikation ergiebt sich von selbst. Das Fett wird mit der kaustischen Lauge bis zum völligen Verschwinden aller fetten Theile im Sieden erhalten, die Lauge darf nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt seyn, sie muſs so viel Wasser enthalten, daſs die gebildete Seife darin vollkommen gelöst bleibt. Man kann z. B. Talg mit Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht Tage lang im Sieden erhalten, ohne daſs sich Seife bildet; wird die Lauge concentrirter, so entsteht eine theilweise Verseifung des Talgs, aber die Seife löst sich nicht in der Flüssigkeit auf, sondern sie scheidet sich als feste Masse auf der Oberfläche derselben ab; gieſst man nun nach und nach Wasser zu und fährt fort zu sieden, so wird bei einem gewissen Punkte die Masse plötzlich schleimig und dick und bei mehr Wasser entsteht eine Art zäher Emulsion, *Seifenleim*, welche, wenn Alkali genug vorhanden ist, bei fortgesetzter Erhitzung vollkommen klar und durchsichtig, wie der hellste Zuckersyrup wird; sie läſst sich in diesem Zustande in lange Fäden ziehn, welche beim Erkalten entweder durchsichtig bleiben, wie bei der Schmierseife oder milchiger und gallertartig werden. So lange die heiſse Masse auf einem Spatel im Abflieſsen betrachtet den mindesten Schein von Trübheit besitzt, opalisirt, muſs das Sieden fortgesetzt oder der Zusatz von Alkalilauge vermehrt werden. Bei vorwaltendem Alkaligehalt hängt das Trübbleiben des Seifenleims entweder von noch nicht vollendeter Zersetzung des Fettes oder vom Mangel an Wasser ab; die erstere entdeckt man leicht, wenn eine kleine Quantität der Masse, in destillirtem Wasser gelöst, eine trübe Flüssigkeit gibt; ist diese Auflösung klar und durchsichtig, so ist die Verseifung vollkommen; enthält die Lauge

freien Kalk, so wird der Seifenleim ebenfalls nicht vollkommen klar, in diesem Fall bewirkt Zusatz von kohlensaurem Alkali augenblicklich die vollkommenste Klärung der Flüssigkeit.

Um die Trennung der Seife von Wasser, freiem Alkali und Glyceryloxyd zu bewerkstelligen, wird dem siedenden Seifenleim eine grofse Quantität Kochsalz nach und nach zugesetzt, bei jedem Zusatz wird die völlige Auflösung des zugesetzten abgewartet, es tritt sehr bald in der Flüssigkeit Gerinnung ein; mit dem ersten Zusatz von Kochsalz vermehrt sich die Consistenz des klaren Seifenleims, mit jedem weiteren wird er dünnflüssiger, er verliert seine fadenziehende Beschaffenheit und fällt von einem Spatel in kurzen dicken Massen ab. Sobald die Gerinnung völlig eingetreten, ist, d. h., sobald man ein Abfliefsen einer klaren wässrigen Flüssigkeit von den gallertartigen Flocken, die sich gebildet haben, bemerkt, entfernt man das Feuer, läfst die Seife auf der Oberfläche sich sammeln und läfst sie entweder mit der Flüssigkeit erkalten oder man schöpft sie im warmen Zustande aus und läfst sie beim Erkalten fest werden.

In dem Zustande, in welchem man sie bei der ersten Operation erhalten hat, ist sie nicht rein, sie enthält viel Wasser, freies Alkali, eingemengte Unreinigkeiten der Lauge, sie sinkt meistens im Wasser nicht zu Boden, ist defshalb wohl zum Hausgebrauch, aber nicht für den Handel geeignet.

Aehnlich, wie bei andern chemischen Arbeiten, ein Niederschlag durch Auskochen oder durch Niederschlagung eines Körpers aus einer Lösung, mit einer Flüssigkeit in der er nicht löslich ist, gereinigt wird, geschieht diefs bei der Seife mit einer Kochsalzlösung, die man durch Zusatz von Alkali alkalisch gemacht hat.

Die Seife des ersten Sudes wird entweder mit einer schwachen alkalischen Lauge wieder zu Seifenleim aufgelöst

und durch Zusatz von Kochsalz wieder gefällt, und diese Operation mehrmals wiederholt, oder man erhitzt die Seife des ersten Sudes mit einer alkalischen Kochsalzlösung zum Sieden, erhält sie eine Zeitlang darin, läfst sie wieder erkalten und scheidet sie zum zweiten und dritten Mal mit neuer salzhaltiger alkalischer Lauge (ein, zwei, drei, vier Wasser sieden); die auf diese Weise durch Auskochen gereinigte Seife wird bei der letzten Behandlung gahr oder *zum Kern* gesotten. Wenn der Seifenleim durch Verseifung des Fettes mit Kali gebildet worden ist, so ist die Wirkung des zugesetzten Kochsalzes eine doppelte, es löst sich in der zähen Flüssigkeit auf und zerlegt sich mit dem Kalisalze der fetten Säuren, es entsteht Chlorkalium auf der einen Seite, und Natriumoxyd oder eine Natronseife auf der andern. Die gewöhnliche Hausseife (in Deutschland) ist ein Doppelsalz mit 2 Basen, nämlich Kali und Natron. Dafs in der That eine Zersetzung vor sich gegangen ist, beobachtet man augenblicklich an der beschriebenen Veränderung der Consistenz der Flüssigkeit. Da nun Chlorkalium selbst in concentrirter Auflösung die Fähigkeit nicht besitzt, eine Trennung der gebildeten Natronseife zu bewirken, so bedarf es eines neuen Kochsalzzusatzes, um die Scheidung hervorzubringen. Bei der Anwendung der Kalilauge zur Seifenfabrication bedarf man zum ersten Aussalzen etwas mehr, als die doppelte Menge Kochsalz.

Bei Darstellungen von Kaliseifen mufs man sich zur Scheidung der Seife einer concentrirten Kalilauge bedienen. Essigsaures und weinsaures Kali können in manchen Fällen seine Stelle vertreten. Durch längeres Liegen an der Luft geht das freie Kali in kohlensaures Salz über und läfst sich durch Auflösen der Seife in Alkohol davon trennen.

Bei der Seifenfabrikation im Grofsen ist die Verseifung des Fettes bei der ersten Behandlung mit alkalischer Lauge

Digitized by Google

gewöhnlich nicht vollendet, und die wiederholten Behandlungen mit frischer alkalischer Lauge haben neben der Reinigung, den bestimmten Zweck, die Verseifung vollkommen zu machen.

Bei der Verseifung von Oliven- und andern Oelen, hängt sich der Seifenleim häufig an den Boden der Kessel und brennt an: bei diesen wird die alkalische Lauge von vornherein mit so viel Kochsalz vermischt angewendet, dafs die sich bildende Seife in einem gröfseren Zustand der Zertheilung, aber dennoch vor der völligen Auflösung zu Seifenleim geschützt erhalten wird. Bei der Fabrikation der gewöhnlichen Hausseife wird die Seife des ersten Sudes nur ein einziges Mal wieder um und zum Kern gesotten. Die erhaltene Kernseife wird für den Detailhandel mit schwacher salzhaltiger Lauge wieder aufquellen lassen, wodurch sie 15 bis 20 pCt. Wasser mehr aufnimmt, als die Kernseife enthält, sie wird alsdann in die Form geschöpft und nach dem Erkalten mit dünnem Draht zerschnitten. Die Kernseife ist gewöhnlich blau oder grünlich gefärbt; diese Farbe rührt meistens von Schwefeleisen oder -Kupfer oder Eisenoxydul- oder Kupferoxydseife her. Beim Erkalten der weichen Kernseife scheiden sich diese färbenden Materien von der Seifenmasse und vereinigen sich an gewissen Stellen mehr oder weniger, wodurch nach dem völligen Erstarren eine Art von Marmorirung entsteht, welche für die Kernseife characteristisch ist. Gewöhnlich wird diese Marmorirung künstlich durch Zusatz von Eisenvitriol oder Einmengung von Eisenoxyd in der weichen Masse hervorgebracht.

Bei der Fabrication der weifsen oder Tafelseife wird die Kernseife mit salzhaltender alkalischer Lauge durch Erwärmen in flüssigen Zustand gebracht, und darin in dem bedeckten Kessel so lange erhalten, bis sich alle färbenden Materien zu Boden gesetzt haben, die Seife wird alsdann

ausgeschöpft und erkalten lassen. Je mehr Wasser hierbei die Seife aufgenommen, d. h., je flüssiger sie geworden, desto vollkommener ist die Abscheidung der fremden Stoffe, desto weifser ist die Seife. Da nun das aufgenommene Wasser nicht wieder abgeschieden, sondern als Seife verkauft wird, so ergiebt sich hieraus von selbst, dafs sie an und für sich einen geringeren Werth in ihrer Anwendung als die Kernseife besitzt. Die weifse Seife enthält 45 — 60, die marmorirte Seife 25 — 30 pCt. Wasser.

Die Fabrikation der Schmierseifen ist die einfachste von allen. Die trocknenden Oele, die zu ihrer Darstellung dienen; werden mit verdünnter Kalilauge entweder allein oder mit Thran, Talg und andern Fetten gemengt im Sieden erhalten, bis die Verseifung vollendet, d. h., eine Masse gebildet ist, die sich in lange, völlig durchsichtige Fäden zieht. Bei ihrer Darstellung wird besondere Rücksicht auf den Concentrationsgrad der Lauge genommen; alle Schmierseifen sind nämlich in mäfsig concentrirter Kalilauge ganz unlöslich und scheiden sich aus ihrer Auflösung durch Zusatz von starken Laugen ab. Der Seifenleim wird demnach bei überschüssiger starker Lauge nicht klar, sondern bleibt milchähnlich, durch Zusatz von Wasser wird alsdann die heifse Flüssigkeit dick, brei- oder gallertartig. Beim Mangel an Alkali entsteht saures ölsaures Kali, was sich in dicken Massen an den Boden des Kessels anhängt; Zusatz von alkalischer Lauge verwandelt das saure Salz in neutrales. Eine Abscheidung des Glyceryloxyds von der Seife findet nicht statt, durch Zusatz von starken alkalischen Laugen läfst sie sich übrigens bewirken.

Die im Handel vorkommenden Schmierseifen besitzen eine dicke zähe Beschaffenheit und eine grüne oder grünbraune Farbe; sie sind in dünnen Lagen durchsichtig, glänzend, weich, nicht fettig im Anfühlen, von eigenthümlichem

Digitized by

Geruch und stark alkalischer Reaction. An manchen Orten setzt man den Oelen bei ihrer Verwandlung in Schmierseife Talg zu, in welchem Fall sie von eingemengtem krystallinischem talgsaurem Kali eine mehr körnige Beschaffenheit erhält. Chevreul und Thenard fanden in Schmierseifen, die im Handel vorkommen 39,2 bis 44 Th. Oel- und Margarinsäure, 8,8 — 9,5 Th. Kali und 46,5 — 52 Th. Wasser. Stets enthalten sie Glyceryloxydhydrat und die aus Thran bereitete delphinsaures Kali, wovon sie ihren Geruch erhält.

Wird die Auflösung einer Seife mit alkalischer Basis, mit einem Erd- oder Metallsalze vermischt, so entstehen dicke weiße oder gefärbte Niederschläge, in denen das Alkali ersetzt ist, durch Erden oder Metalloxyde.

Mit Kalk-, Baryt- und andern Salzen entstehen auf diese Weise im Wasser unlösliche *Kalk-*, *Baryt-* etc. Seifen. Von dem Gehalt an Kalk, Bittererde in den sogenannten harten Wassern und der Bildung unlöslicher Kalk- oder Bittererde-Seife rührt das rahmartige Gerinnen des gewöhnlichen Seifenwassers her, wenn es mit diesen Wassern vermischt wird.

Ist der Kalk als kohlensaurer Kalk in den Wassern gelöst, so ist der Zusatz von etwas kaustischem Kali oder auch Kalkmilch nöthig, um dem Wasser diese Eigenschaft zu nehmen; enthält das Wasser Gyps oder Bittererdesalze, so dient ein Zusatz von kohlensaurem Alkali (Aschenlauge, Sodalauge), um die gelösten Erden abzuscheiden.

In concentrirter Kochsalzlösung ist, wie oben angeführt, die Natronseife nicht löslich, daher ein Gerinnen in der Seifenauflösung dadurch bewirkt wird. Kaliseifen lösen sich in der Kälte in schwacher Kochsalzlauge ohne Zersetzung, bei Anwendung von Wärme und concentrirter Lösung tritt hingegen eine wechselseitige Zersetzung, Bildung von Natronseife und Chlorkalium, und demzufolge Gerinnung ein.

Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur;

von *F. Wöhler.*

Die Seltenheit des Körpers, welcher den Gegenstand der folgenden Untersuchung ausmacht, stellte der Vollendung derselben ein Hindernifs entgegen, dessen Beseitigung nicht in meiner Gewalt stand. Dieser Umstand möge die Unvollständigkeit dieser Arbeit, die noch viele Fragen unbeantwortet, noch manchen Zweifel übrig läfst, entschuldigen. Ich würde mich zu ihrer Publication nicht entschlossen haben, wenn nicht die erhaltenen Resultate, so fragmentarisch sie sind, Verhältnisse von sehr merkwürdiger und, wie mir scheint, eigenthümlicher Art auswiesen, deren vorläufige Kenntnifs vielleicht veranlassen wird, ähnliche Verwandlungsvorgänge bei anderen Körpern aufzusuchen, deren Vorkommen für ein erschöpfendes Studium keine Schwierigkeit haben kann. Jedenfalls behalte ich mir vor, diese Untersuchung zu ergänzen, sobald ich durch den Besitz von neuem Material, das sich glücklicherweise wieder in den Braunkohlen zu Artern zu zeigen anfängt, dazu in den Stand gesetzt seyn werde. Vielleicht gibt übrigens das neue Interesse, welches diese Säure durch das zu beschreibende Verhalten erlangt hat, einen Beweggrund mehr zur Aufsuchung und Entdeckung eines Verfahrens, sie künstlich hervorzubringen. Unter den vielen Versuchen indessen, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, namentlich mit der Bernsteinsäure, die sich nur um 2 Aequivalente Wasserstoff, die sie enthält, von ihr unterscheidet, hat keiner der Erwartung entsprochen. Auch habe ich mich durch Versuche überzeugt, dafs sie nicht etwa in unsichtbarer Form, wie man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen durfte, in den Braunkohlen von Artern eingemischt enthalten ist. —

Ich habe es für angemessen gehalten, bei dieser Gelegenheit für den Namen Honigsteinsäure den weniger trivial klingenden und für Zusammensetzungen passenderen Namen *Mellithsäure* (zusammengezogen aus *μέλι* und *λίθος*) vorzuschlagen, um so mehr, als auch in der Mineralogie von Vielen Mellith für Honigstein gebraucht wird.

Ich will einige Worte über die Säure selbst vorausschicken, da dadurch einige frühere Angaben berichtigt werden, die Zusammensetzung der krystallisirten Säure auch früherhin nicht bekannt gewesen ist. Die Zersetzung des Honigsteins geschieht bekanntlich am besten mit kohlensaurem Ammoniak. Selbst ganze Krystalle lösen sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Kohlensäure und Zurücklassung von Thonerde, im Ammoniaksalz auf. Diese Thonerde behält indessen nach dem Auswaschen und Trocknen kohlensaures Ammoniak in Verbindung zurück; sie enthält aufserdem eine kleine Menge durch das Ammoniaksalz nicht ausziehbarer Mellithsäure, ohne Zweifel in Gestalt eines sehr basischen Salzes. Löst man sie in Salpetersäure auf und läfst die gesättigte, durch gelinde Abdampfung concentrirte Lösung einige Tage stehen, so setzen sich daraus sehr kleine, aber sehr scharfe und glänzende, theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. Sie enthalten keine Salpetersäure; beim Erhitzen verhalten sie sich vollkommen wie mellithsaure Thonerde. Die Analyse und die nähere Betrachtung ihrer Form zeigte, dafs sie in der That nichts anderes sind, als wieder gebildeter Honigstein $= Al_2 O_3 + 3 C_4 O_3 + 18 H_2 O$. Sie sind theils Octaëder mit Abstumpfungen aller Ecken, theils Octaëder, blofs mit abgestumpften Grundecken, und oft mit so vergröfserter Abstumpfungsfläche, dafs daraus ganz die Form des Hyacinths entsteht.

Digitized by Google

Das mellithsaure Ammoniak verliert schon beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und verwandelt sich in ein saures Salz. Hat man daher den Honigstein in der Siedhitze mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, so geschieht es leicht, dafs die Auflösung saures Salz und dieses dann Thonerde aufgelöst enthält, die bei der Darstellung des Blei- oder Silbersalzes in diese mit übergeht. Bei der Abscheidung aus diesen wird die Säure dann thonerdehaltig, was man um so eher übersieht, da sie dann besser zu krystallisiren scheint. Bei der Analyse gab sie in diesem unreinen Zustande fast doppelt so viel Wasser, als die reine Säure. Man mufs daher bei der Darstellung des Ammoniaksalzes dieses vor Allem thonerdefrei zu erhalten suchen, was man dadurch erreicht, dafs man seine Auflösung, zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks, längere Zeit im Sieden erhält, dann wieder mit kaustischem Ammoniak sättigt, von der Thonerde abfiltrirt, das Salz krystallisiren läfst und durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak, reinigt. — Das saure Ammoniaksalz ist viel leichter löslich, als das neutrale; mischt man zu seiner concentrirten Lösung Ammoniak, so gesteht sie zu einem krystallinischen Magma von neutralem Salz.

Zur Isolirung der Säure bereitet man sich das Blei- oder das Silbersalz. Ersteres zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Chlorwasserstoffsäure, deren Ueberschufs sich von der Mellithsäure abdunsten läfst. Sie ist sehr leicht löslich und krystallisirt erst in sehr concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten, seideglänzenden Masse. Sie ist luftbeständig, schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In

einem Destillationsgefäfse erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste aber wird zerstört.

Die krystallisirte Mellithsäure verliert beim Erhitzen bis gegen 200° kein Wasser. Sie enthält aber, wie die Analyse zeigte, 1 At. oder 15,66 pCt. basisches Wasser; sie ist also $H_2 O + C_4 O_3$.

0,360 Grm. Säure gaben 0,552 Kohlensäure und 0,059 Wasser. Diefs gibt folgende Zusammensetzung:

			berechnet.		gefunden.
4 At.	Kohlenstoff	305,74	— 42,58	—	42,38
3 „	Sauerstoff	300,00	— 41,76	—	41,24
1 „	Wasser	112,48	— 15,66	—	16,38
		718,22	— 100,00	—	100,00.

Ich habe früher angegeben *), dafs aus der Auflösung des neutralen mellithsauren Kali's durch Salpetersäure ein sehr schwer lösliches saures Salz gefällt werde, welches in unsymmetrischen sechseitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prisma's gerade aufgesetzten Zuschärfung, krystallisirt erhalten werden könne. Ich habe später gefunden, dafs dieses Salz keineswegs das eigentliche saure Salz, sondern dafs es, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, eine constante Verbindung desselben mit einer bestimmten Proportion salpetersauren Kali's ist. Mit Schwefelsäure entwickelt es Dämpfe von Salpetersäure, beim Erhitzen bläht es sich aufserordentlich auf, indem es dabei, unabhängig vom Luftzutritt, ein Verglimmen zeigt. Bei 150° getrocknet, verlor es, ohne zu zerfallen, 7 pCt. Wasser.

In drei Versuchen gab es 30,7 — 30,8 — 29,7 pCt. Kali. Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben zwei Analysen 25,338 und 25,279 Kohlensäure und 11,38 und 12,25 Wasser. Hieraus läfst sich folgende Zusammensetzung berechnen:

*) Poggendorff's Annalen Bd VII. S 332.

Digitized by Google

	berechnet.		gefunden.
1 At. salpetersaures Kali	13,2	= 30,7 Kali	30,4
4 „ zweifach-mellith. Kali	75,1	= 25,4 Kohlenstoff	25,3
10 „ Wasser	11,7		11,8
	100,0		

In der Wärme verliert das Salz 7 pCt. oder 6 At. Wasser, die übrigen 4 Atome sind nicht ohne Zersetzung des Salzes abscheidbar. Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $KO, N_2O_5 + 4(KO\,\overline{M} + H_2O\,\overline{M}) + 6\,H_2O$ ausgedrückt werden. Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dafs es vorzugsweise salpetersaure Salze sind, welche die sonderbaren Verbindungen dieser Art hervorbringen; es gehören hierzu die Verbindungen von salpetersaurem Kali mit Kalium-Sulfowolframiat (Berzelius) und die von salpetersaurem Silber mit Cyanüren.

Das eigentliche zweifach-mellithsaure Kali ist ein Salz von ganz anderer Beschaffenheit. Ich erhielt es durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit Kali. Es ist viel leichter löslich, als das eben beschriebene, und bildet ansehnlich grofse, durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen und zuweilen auch Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser und wird milchweifs, ohne zu zerfallen. Aus seiner Auflösung wird durch Salpetersäure das salpeterhaltige Salz gefällt.

100 Th. dieses Salzes, bis zu 180° erhitzt, gaben 17,93 Wasser.

0,347 Grm. durch Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,154 schwefelsaures Kali, also 23,99 pCt. Kali.

0,524 gaben bei der Analyse mit Kupferoxyd 0,486 Kohlensäure, also 25,64 pCt. Kohlenstoff, entsprechend 51,06 Mellithsäure; aufserdem 23,85 pCt. Wasser.

Hiernach ist das Salz zweifach-mellithsaures Kali mit 5 At. Wasser und besteht nach der Rechnung aus:

		gefunden.
1 At. Kali	24,96 —	23,90
2 „ Mellithsäure . .	51,25 —	51,06
5 „ Wasser	23,79 —	23,85
	100,00.	

In der Wärme gehen daraus $^4/_5$ des Wassers weg und es bleibt 1 At. zurück, das sich erst bei der Zerstörung der Säure zeigt, das Salz ist also $(KO, \overline{M} + H_2O, \overline{M}) + 4\,H_2O$. Die Formen dieses und des vorhergehenden Salzes verdienen wohl näher bestimmt und mit einander verglichen zu werden; vielleicht haben beide dieselbe Form, und zwar die des Salpeters. Man könnte das salpeterhaltige Salz als zweifach-mellithsaures Kali betrachten, worin das 1 At. salpetersaure Kali ein Aequivalent wäre für 10 Atome Krystallwasser.

Ich komme nun zu dem sehr merkwürdigen Verhalten des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Bis zu 150° erhitzt, verliert dasselbe viel Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige organische Körper, von denen der eine wenigstens entschieden eine Säure ist und als saures Ammoniaksalz mit dem andern, der in Wasser ganz unlöslich ist, gemengt zurückbleibt. Es ist dieſs, wie ich glaube, das erste Beispiel der Erzeugung einer stickstoffhaltigen organischen Säure aus dem Ammoniaksalze einer stickstofffreien.

Diese Umwandlung ist sehr leicht zu bewirken in einem Oelbade, worin man das fein geriebene Salz, auf einer Porzellanschale dünn ausgebreitet, mehrere Stunden lang und unter öfterem Umrühren, in einer Temperatur zwischen 150° und 160° erhält, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Die Ammoniakentbindung beginnt schon bei

100°. Uebersteigt die Temperatur 160°, so entstehen secundäre Produkte, die das Resultat verwirren. Es ist auffallend, jedoch leicht erklärbar, dafs eine concentrirte Auflösung von mellithsaurem Ammoniak, in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre mehrere Stunden lang selbst bis zu 200° erhitzt, durchaus keine Veränderung erleidet.

Nach beendigter Zersetzung ist das Salz in ein blafsgelbliches Pulver umgeändert. Von Wasser wird es in zweierlei Substanzen zerlegt, in einen weifsen Körper, der ungelöst zurückbleibt, und in ein Ammoniaksalz, das sich auflöst. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, läfst die Lösung abfliefsen und wäscht dann den weifsen Körper mit Hülfe der Waschflasche so lange mit Wasser aus, bis das durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Es ist hierzu sehr langes Auswaschen erforderlich, und zwar mit kaltem Wasser, weil durch heifses der weifse Körper, wenn auch nur sehr langsam, verändert wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das neue Ammoniaksalz in Gestalt einer weifsen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

In Bezug auf die gleich anzugebenden Eigenschaften schlage ich für den weifsen unlöslichen Körper, als einer Art von Amid, den Namen *Paramid*, und für die Säure im Ammoniaksalze den Namen *Euchronsäure* vor (von εὔχροος, von schöner Farbe).

Das Paramid bildet im trocknen Zustande eine weifse, ziemlich hart zusammengebackene Masse. An der Luft wird es allmählich gelblich, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Mit Wasser gerieben, sieht es genau wie mit Wasser zerriebener weifser Thon aus, auch riecht es dann wie befeuchteter Thon. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heifser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder un-

Digitized by Google

verändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht, es verliert kein Wasser. Beim stärkeren Erhitzen verkohlt es sich, entwickelt Cyanammonium und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bittern Geschmack ausgezeichnet sind. War bei der Bildung des Paramids die Temperatur zu hoch gestiegen, so enthält es nachher von diesem bitteren Körper eingemengt, der sich nicht mit Sicherheit davon trennen läfst. — Es war leicht zu finden, dafs das Paramid nicht Oxamid war.

Mit vielem Wasser Tage lang gekocht, löst sich das Paramid nach und nach auf. Die Auflösung ist sauer und hinterläfst nach dem Verdunsten ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Diese Umwandlung geht mit der gröfsten Leichtigkeit vor sich, wenn man Wasser bei einer Temperatur von ohngefähr 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf das Paramid einwirken läfst. Man erhält eine sehr saure Auflösung, die nichts anderes enthält, als saures mellithsaures Ammoniak.

Hieraus ging hervor, dafs zwischen dem Paramid und dem mellithsauren Ammoniak eine ähnliche Beziehung in der Zusammensetzung bestehen müsse, wie zwischen den Amiden und den correspondirenden Ammoniaksalzen. Es konnte dadurch entstanden seyn, dafs von 2 Atomen mellithsaurem Ammoniumoxyd $= C_8 H_{16} N_4 O_8$, 1 Aeq. Ammoniak und 4 Aeq. Wasser, d. h., noch einmal so viel, als das Salz gebildet enthält, weggegangen waren. Der Rest ist dann $C_8 H_2 N_2 O_4$. Die Analysen haben gezeigt, dafs dies in der That die Zusammensetzung des Paramids ist, obgleich diese Erklärung seiner Bildung, da sie die zugleich entstehende Euchronsäure unberücksichtigt läfst, nicht ganz exact ist, und es nur unter der Voraussetzung seyn konnte, dafs Euchronsäure und Paramid gleiche Zusammensetzung hätten.

Digitized by Google

I.	0,374 Paramid gaben	{	0,688 Kohlensäure.
		{	0,052 Wasser.
II.	0,366 „ „	{	0,680 Kohlensäure.
		{	0,064 Wasser.
III.	0,372 „ „	{	0,695 Kohlensäure.
		{	0,050 Wasser.

Bei einer qualitativen Stickstoffbestimmung wurden Stickgas und Kohlensäuregas genau in dem Verhältnifs von 1 : 8 erhalten. Diese Data geben folgende Zusammensetzung:

	berechnet.		I.		II.		III.
8 At Kohlenstoff	50,916	—	50,48	—	51,37	—	51,65
2 „ Wasserstoff	1,039	—	1,54	—	1,03	—	1,49
2 „ Stickstoff	14,740						
4 „ Sauerstoff	33,305						
	100,000.						

Die wichtigste Controle für die Richtigkeit dieser Zusammensetzung war das Verhalten zu Wasser; war sie richtig, so mufste es gerade auf verwandelt werden in zweifachmellithsaures Ammoniak. Der Versuch hat gezeigt, dafs diefs in der That der Fall ist. Bei der Einwirkung von Wasser treten zu 1 At. Paramid die Elemente von 2 At. Wasser und bilden damit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Mellithsäure. Diefs geschieht jedoch nur mit Wasser von 200°. Bei 100° geht diese Umwandlung nicht allein sehr langsam, sondern auch nur partiell vor sich, und es bildet sich zugleich euchroensaures Ammoniak, welches sich dann bei dieser Temperatur unverändert erhält. Es war vorauszusehen, dafs die Alkalien dieselbe Verwandlung veranlassen würden; indessen geschieht sie durch diese ebenfalls nicht augenblicklich, sondern das Paramid scheint sich anfangs oder wenn kein Ueberschufs von Base vorhanden ist, unverändert da-

mit zu verbinden. Denn übergiefst man Pulver von Paramid mit Kali oder Ammoniak, so verändert es sogleich sein Ansehen, es wird voluminös, flockig und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure, wenn man sie sogleich zumischt, unter milchiger Trübung der Flüssigkeit, ein weifses, unkrystallinisches Pulver gefällt, welches unverändertes Paramid ist. Läfst man aber die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen, so fängt sie an Ammoniak zu entwickeln und von Säuren wird sie dann nicht mehr getrübt. Dagegen zeigt sie nun die eigenthümlichen Reactionen der Euchronsäure. Aber auch diese gehen bald vorüber und dann findet man in der Auflösung nur Mellithsäure. In der Wärme geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich. Bei Anwendung von Ammoniak jedoch scheint die Verwandlung in Mellithsäure nur partiell vor sich zu gehen und ein Theil des euchronsauren Ammoniaks sich unverändert zu erhalten. — Mit der so wieder gebildeten Mellithsäure wurde das krystallisirte Ammoniaksalz und das Silbersalz dargestellt, letzteres analysirt und die Säure daraus abgeschieden.

Es war möglich, dafs das Paramid gebundenes Wasser enthielt, dafs es also eigentlich ein wasserstofffreier Körper wäre $= C_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Zur Beantwortung dieser Frage wurde in sehr verdünntes kaustisches Ammoniak Paramid, um die Bildung von Euchronsäure möglichst zu verhüten, auf einmal in grofsem Ueberschufs geschüttet, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entstand ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildete. Bei 150° getrocknet, wurde diese Verbindung rein gelb und gab nach dem Verbrennen 51,22 pCt. Silber = 55,01 Silberoxyd. Dieſs gibt für das Paramid das Atomgewicht = 1187 (das berechnete = 1201). Wäre

1 At. Wasser weggegangen, so würde das Atomgewicht zu 1088,5 ausgefallen seyn.

0,571 dieser Verbindung gaben 0,476 Kohlensäure und 0,042 Wasser, d. h., der an das Silberoxyd gebundene Körper enthielt 51,22 pCt. Kohlenstoff und 1,81 Wasserstoff.

Wird die Silberverbindung bis zu 200° erhitzt, so wird sie rein braun, verliert noch an Gewicht, es geht aber kein Wasser, sondern Ammoniak weg. Sie hinterläfst dann 52,74 pCt. Silber. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so zersetzt sie sich ganz ruhig, indem sie sich schwärzt und Blausäure entwickelt. Diefs zeigt, dafs bei keiner Temperatur der Wasserstoff ohne die gänzliche Zerstörung des Paramids ausgeschieden werden kann.

Euchronsäure. Es wurde erwähnt, dafs die Masse, die nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks bis zu 150° zurückbleibt, durch Wasser in Paramid und in ein lösliches Ammoniaksalz zerlegt wird. Dieses Salz ist saures euchronsaures Ammoniak. War die Zersetzung nicht vollständig, so enthält es saures mellithsaures Ammoniak; war die Temperatur höher gestiegen, so ist es gelb und enthält den gelben bitteren Körper. Es setzt sich in kaum krystallinischen weifsen Rinden ab, ist in kaltem Wasser nur wenig und nur sehr langsam löslich, und reagirt stark sauer.

Um die Säure daraus abzuscheiden, löst man es in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung, noch heifs, mit Salzsäure oder Salpetersäure. Sowie sie um einige Grade abgekühlt ist, fängt die Säure an, sich in Gestalt eines weifsen krystallinischen Pulvers abzuscheiden; nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heifsem Wasser; durch sehr langsames Erkalten dieser Lösung kann sie in kleinen, aber bestimm-

Digitized by Google

baren Krystallen erhalten werden. Durch Essigsäure wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschobenen vierseitigen Prismen, die mehrentheils auf eigenthümliche Weise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ohngefähr wie Cremor tartari. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Sie scheint bei ungleichen Temperaturen gerade Bruchtheile vom ganzen Wassergehalte zu verlieren; zuweilen erhält man sie in gelblichen gröfsern Krystallen, die auch in der Form von den farblosen verschieden zu seyn scheinen. Aber dann findet man stets Spuren von Ammoniak darin, und es sieht fast aus, als ob sie bei der Krystallisation aus einer salmiakhaltigen Flüssigkeit den Salmiak theilweise zersetzen könne. Bei 200° verliert sie alles Wasser, welches sie ohne Zersetzung abgeben kann.

0,462	Euchronsäure	gaben	0,050	Wasser	= 10,82	pCt.
0,174	„	„	0,018	„	= 10,34	„
0,386	„	„	0,042	„	= 10,88	„
0,203	„	„	0,021	„	= 10,34	„

Die berechnete Wassermenge, die sie bei 200° verliert, ist 10,40 pCt. und beträgt 2 Atome.

Sie läfst sich dann bis zu wenigstens 280° erhitzen, ohne weitere Veränderung. Weiter erhitzt, schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich, wie beim Paramid, Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmeckendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedhitze nicht verändert, ebenso wenig durch Salzsäure oder Salpetersäure. Erhitzt man aber krystallisirte Euchronsäure mit einer zu ihrer Auflösung lange nicht hinreichenden Menge Wassers in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis zu 200°, so löst sie sich vollständig auf, ohne

Digitized by Google

sich beim Erkalten abzusetzen; denn sie ist nun in saures mellitsaures Ammoniak verwandelt.

Unter allen bekannten organischen Körpern ist die Euchronsäure durch ihr merkwürdiges Verhalten zu metallischem Zink ausgezeichnet. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dafs sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Auflösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Ueberzug nach und nach eine so intensive Farbe an, dafs er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine in's Rothe, ohngefähr wie Indigo. Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in sehr verdünnte Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun abfiltriren, auswaschen und trocknen. Er bildet eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weifs und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Er verhält sich also vollkommen so, wie es Berzelius beim farblosen Indigo entdeckt hat, nur umgekehrt in Bezug auf die Farbe. Dieses Verhalten der Euchronsäure sieht demnach ganz wie ein Reductionsprocefs aus und der blaue Körper kann entweder eine niedrigere Oxydationsstufe des Radikals dieser Säure, oder ihr Radikal selbst seyn. In der letzteren Voraussetzung schlage ich dafür den Namen *Euchron* vor, der auch passend seyn würde, wenn sich eine dritte Vermuthung hinsichtlich seiner Natur als die richtigere erweisen sollte, wenn er nämlich

Digitized by Google

eine neu gebildete Wasserstoffverbindung wäre. Zu meinem gröfsten Bedauern war es mir, aus gänzlichem Mangel an Material, unmöglich, weitere Untersuchungen über das Verhalten und die Natur des Euchrons vorzunehmen, welches, wie man sieht, Verhältnisse von theoretischer Wichtigkeit darzubieten verspricht. Nur sein ausgezeichnetes Verhalten zu Alkalien kann ich noch angeben. In Ammoniak, sowie in kaustischem Kali, löst es sich mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf, die an Intensität und Schönheit die vom übermangansauren Kali oder vom Murexid noch zu übertreffen scheint. Aber in dieser Auflösung ist es in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dafs die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dafs es hinreicht, sie zu bewegen oder sie auszugiefsen, um sie vollkommen farblos zu machen. — Läfst man Platin, in galvanischer Combination mit Zink, in eine Auflösung von Euchronsäure tauchen, so scheint die Bildung des Euchrons nicht vor sich zu gehen; sie tritt aber augenblicklich ein und gibt sich durch die Purpurfarbe am Platin zu erkennen, sobald man die Säure mit Ammoniak sättigt.

Eine andere Bildungsweise des Euchrons findet durch Eisenoxydulsalze statt. Vermischt man Eisenchlorürlösung mit aufgelöster freier Euchronsäure, so wird diese nicht verändert; fügt man aber dann ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von grofser Schönheit der Farbe. Man kann ihn nicht unverändert abfiltriren; sowie er an die Luft kommt, nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an. In Salzsäure ist er ohne Farbe vollständig löslich, Manganchlorür und Zinnchlorür zeigen keine ähnliche Wirkung. Ich habe bereits angeführt, dafs das Paramid, in Alkalien aufgelöst, im ersten Augenblicke die Reactionen der Euchronsäure zeigt; es gibt mit Zink Purpur und mit Eisenchlorür die veilchenblaue Verbindung.

Läfst man die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen oder erhitzt sie, so kommen diese Reactionen nicht mehr zum Vorschein; die aus dem Paramid anfänglich gebildete Euchronsäure ist dann, unter Ammoniakbildung, in Mellithsäure übergegangen.

Es ist hervorzuheben, dafs sich bei der Bildung des Euchrons durch Einwirkung von Zink auf die siedende Lösung der Euchronsäure, ein Gas (Wasserstoffgas oder Ammoniakgas), jedoch in kaum bemerkbarer Menge, entwickelt. Dafs es frei wird, ist gewifs nur eine secundäre Erscheinung, die vielleicht mit dem Umstande zusammenhängt, dafs sich zugleich in der Flüssigkeit eine kleine Menge eines weifsen Pulvers niederschlägt, welches mellithsaures Zinkoxyd zu seyn scheint; wenigstens enthält es Zinkoxyd und riecht beim Erhitzen aromatisch, wie ein mellithsaures Salz.

Wenn es mir unmöglich war, die Vorgänge bei diesen Erscheinungen genauer zu erklären, so ist es mir wenigstens gelungen, wie ich glaube, die Zusammensetzung der Euchronsäure festzustellen. Die Bestimmung derselben war vor Allem von Wichtigkeit, weil sie den Schlüssel zur exacten Erklärung ihrer Bildung enthielt. Es wurde bereits erwähnt, dafs sie sich mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak verwandelt. Da das Paramid dieselbe Metamorphose erleidet, so mufste in der Zusammensetzung zwischen beiden Körpern eine einfache Beziehung obwalten; sie mufsten entweder isomerisch seyn und beide dann dieselben Quantitäten von Mellithsäure und Ammoniak hervorbringen, oder die relativen Quantitäten beider Produkte mufsten ungleich seyn. Ohne diese Controle wäre es mir, bei den geringen Mengen, die mir zur Untersuchung zu Gebote standen, unmöglich gewesen, die Zusammensetzung mit Wahrscheinlichkeit auszumitteln.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Euchronsäure wurde das Silbersalz und das Bleisalz dargestellt.

Das *Silbersalz* ist ein blafs schwefelgelbes, schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf; aus einem solchen wieder klar gewordenen Gemische setzt sich aber dann das Silbersalz beim Erkalten ab. Es ist bemerkenswerth, dafs sich dieses Salz nicht in Ammoniak auflöst; es wird aber dadurch verändert und farblos, und schlämmt sich dann so auf, dafs beim Filtriren der gröfste Theil durch das Papier geht. Vielleicht enthält es nun einen andern Körper; jedenfalls enthält es aber nach dieser Einwirkung des Ammoniaks noch Silber. Hat man zu einer siedend heifsen Euchronsäurelösung nur so lange tropfenweise eine neutrale Silberlösung gemischt, als noch Trübung erfolgt, filtrirt dann und mischt zu der Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak, so erhält man einen höchst voluminösen schleimigen Niederschlag, der sich kaum abfiltriren läfst und beim Auswaschen, wobei das Wasser höchst langsam durchgeht, sich theilweise wieder auflöst. Es scheint dieselbe Verbindung zu seyn. — Salzsäure scheidet aus dem euchronsauren Silber die Euchronsäure wieder mit allen ihren Eigenschaften ab. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Salz ruhig, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwickelung eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das anfänglich aromatisch, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure riecht. Nach Verbrennung der Kohle bleibt das Silber ziemlich fest zusammengesintert zurück.

0,342 Grm. euchronsaures Silberoxyd, bei 170° getrocknet, gaben 0,198 Silber = 62,17 pCt. Silberoxyd.

0,396 Grm. euchronsaures Silberoxyd, bei 150° getrocknet, gaben 0,2985 Chlorsilber = 60,95 pCt. Silberoxyd.

0,393 Grm. euchronsaures Silberoxyd, bei 200° getrocknet, gaben 0,230 Silber = 62,85 pCt. Silberoxyd.

Nimmt man die letzte Zahl, = 62,85, als die richtigste und in dem Salz 1 At. Silberoxyd an, so wird hiernach das Atomgewicht der Euchronsäure = 858. Die zweite giebt 930.

0,758 Silbersalz, bei 100° getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,558 Kohlensäure und 0,013 Wasser. Dieſs beträgt 20,23 pCt. Kohlenstoff und 0,189 pCt. Wasserstoff (oder 1,71 pCt. Wasser), und zeigt, daſs im Silbersalz auf 1 At. Silber 6 At. Kohlenstoff enthalten seyn müssen.

Das *Bleisalz* wurde durch Vermischen einer siedend heifsen Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten. Das Salz setzt sich erst beim Erkalten in microscopischen gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden. Wird die abgegossene Flüssigkeit bis zum starken Sieden erhitzt, so trübt sie sich und setzt einen schweren, *weifsen* Niederschlag ab, der mellithsaures Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wirkt also hier, wie die Alkalien.

0,220 euchronsaures Bleioxyd verloren, nach dem Erhitzen bis zu 100°, 0,025 Wasser = 11,36 pCt.

0,195 wasserfreies Salz gaben nach dem Verbrennen 0,0827 Bleioxyd oder 42,41 pCt. Dieſs giebt 1893 oder ohngefähr ein doppelt so hohes Atomgewicht, als das Silbersalz gab und zeigt, daſs entweder letzteres 2 Atome Silberoxyd, oder das Bleisalz auf 1 Atom Base 2 At. Säure enthält.

Erst nachdem diese Bestimmungen gemacht waren, fand ich, daſs beide Salze, die ich nach dem Erhitzen bis zu 150° — 160° für wasserfrei hielt, in der That noch Wasser enthalten, welches erst bei einer Temperatur weggeht, wobei die Säure selbst zersetzt zu werden anfängt. Es mangelte mir nun aber an Material, um die Analysen mit Rücksicht hierauf zu wiederholen. Nur beim Silbersalze hatte

Digitized by Google

ich zuletzt gefunden, dafs 0,4015 Grm. bereits, bei 150° getrocknet, bei 200° noch 0,0085 oder 2,11 pCt. Wasser verloren. Der nach der gleich anzugebenden Formel berechnete Wassergehalt beträgt 2,38, woraus hervorgeht, dafs schon bei 150° das Salz angefangen hatte, Wasser zu verlieren. Hieraus sind die Differenzen in den obigen Analysen des ungleichen Temperaturen ausgesetzten Silbersalzes erklärlich.

Die Analyse der freien, zuvor bis zu 200° erhitzten Euchronsäure gab folgende Resultate:

I. 0,253 gaben	0,448 Kohlens.	= 48,96 pCt.	Kohlenstoff.
	0,040 Wasser	= 1,75 „	Wasserstoff.
II. 0,197 „	0,374 Kohlens.	= 48,70 „	Kohlenstoff.
	0,027 Wasser	= 1,51 „	Wasserstoff.
III. 0,313 „	0,547 Kohlens.	= 48,32 „	Kohlenstoff.
	0,040 Wasser	= 1,41 „	Wasserstoff.

Bei einer Stickstoffbestimmung, die nur einmal und zwar mit einer gelben, also wahrscheinlich ammoniakhaltigen Säure gemacht, und die auch sonst nicht ganz tadellos ausgeführt wurde, gaben 0,202 Säure 17,49 C. C. Stickgas bei 0°, also 10,98 pCt. Stickstoff.

Diese Resultate scheinen mir, wenn man dabei die Bildungsweise der Euchronsäure und ihr Verhalten zu Wasser bei 200° in Betracht zieht, nur mit der Zusammensetzung $= C_{12} N_2 O_6$ vereinbar zu seyn.

Ihr Atomgewicht ist dann = 1694,29. Das aus dem Bleisalz abgeleitete Atomgewicht, wenn man 1 At. Wasser abzieht, ist = 1781, das aus dem bei 150° getrockneten Silbersalz berechnete, wenn man es verdoppelt und 1 At. Wasser abzieht, = 1747. Ich habe schon oben den Grund der mangelnden besseren Uebereinstimmung angegeben. Er

Digitized by Google

gilt auch für die 1,71 pCt. Wasser, die bei der Analyse des Silbersalzes mit Kupferoxyd erhalten wurden.

Das wasserfreie Silbersalz ist dann $2\,AgO + C_{12}\,N_2\,O_6$, das wasserhaltige $= 2\,AgO + C_{12}\,N_2\,O_6 + H_2\,O$ und enthält 2,38 pCt. Wasser.

Das bei 150° getrocknete Bleisalz ist $PbO,\,C_{12}\,N_2\,O_6 + H_2O$ und enthält nach der Rechnung 43,56 pCt. Bleioxyd. Die Analyse gab 42,41. Das krystallisirte, unverwitterte dagegen ist $PbO,\,C_{12}\,N_2\,O_6 + 5\,H_2O$. Nach der Rechnung verliert es beim Erhitzen $^4/_5$ des Wassers oder 12,32 pCt. Der Versuch gab 11,36.

Die bis 200° erhitzte Euchronsäure ist $= 2\,H_2O + C_{12}\,N_2\,O_6$, die krystallisirte enthält aufserdem noch 2 At. Wasser, die beim Erhitzen weggehen und nach der Rechnung 10,48 betragen. Das Mittel von 4 Versuchen gab 10,59.

Hiernach erhält man dann folgende Zusammensetzungen *):

Das wasserfreie Silbersalz.

			berechnet.		gefunden.
$2\,AgO$	2003,22	—	63,14	—	62,85
C_{12}	917,25	—	19,95	—	20,23
N_2	177,04				
O_6	600,00				
	4597,51				

Euchronsäure bis zu 200° erhitzt $= H_2\,O + C_{12}\,N_2\,O_6$.

			berechnet.	gefunden.		
				I.	II.	III.
12 At.	Kohlenstoff	917,25	47,79	48,06	48,70	48,32
2 „	Stickstoff	177,04	9,23	„	„	10,98
6 „	Sauerstoff	600,00	31,26	„	„	27,93
2 „	Wasser	224,96	11,72	15,81	13,70	12,77
		1919,25	100,00			100,00.

*) In dem in den Göttingischen gelehrten Anzeigen, Nr. 5. 1841, enthaltenen Abdruck dieser Abhandlung ist die Zusammensetzung der Euchronsäure anders, als hier berechnet. Ich mufs daher bemerken, dafs die *obigen* Angaben, die sich auf neuere Versuche gründen, als die richtigen und allein gültigen zu betrachten sind.

Das am meisten abweichende Resultat der Analyse I. verdient am wenigsten Vertrauen, weil dazu eine gelbliche, also jedenfalls nicht vollkommen reine Euchronsäure angewandt wurde.

Das euchronsaure Ammoniak, wie es nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks erhalten wird, müfste dann wahrscheïnlich nach der Formel $N_2 H_6$, $H_2O + H_2O$, $C_{12} N_2 O_6$ zusammengesetzt seyn. Ich habe es analysirt nach dem Erhitzen bis zu 200°, wobei es sich nicht verändert.

0,308 gaben { 0,486 Kohlensäure = 43,62 pCt. Kohlenstoff. / 0,081 Wasser = 2,91 „ Wasserstoff.

Nach der Rechnung enthält es:

		berechnet.	gefunden.
12 At. Kohlenstoff	917,22	— 42,98	— 43,62
10 „ Wasserstoff	62,30	— 2,92	— 2,91
4 „ Stickstoff	354,68		
8 „ Sauerstoff	800,00		
	2133,69.		

Die berechnete Zusammensetzung der wasserfreien Euchronsäure ist:

12 At. Kohlenstoff . . .	917,22	— 54,138
2 „ Stickstoff	177,04	— 10,449
6 „ Sauerstoff	600,00	— 35,413
	1694,26	— 100,000.

Die Zersetzung des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur besteht dann darin, dafs aus 7 Atomen des Salzes entstehen:

2 At. Paramid	= $C_{16} H_4 N_4 O_8$
1 „ Euchronsäure	= $C_{12} N_2 O_6$
4 „ Ammoniak	= $H_{24} N_8$
14 „ Wasser	= $H_{28} O_{14}$
7 At. melliths. Ammoniak	= $C_{28} H_{56} N_{14} O_{28}$.

Digitized by Google

Bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak metamorphosirt sich 1 Atom Säure mit 3 At. Wasser ($= C_{12} H_6 N_2 O_9$) zu 3 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.

3 At. Mellithsäure	$=$ C_{12}	O_9
1 „ Ammoniak	$=$	$H_6 N_2$
	$C_{12} H_6 N_2 O_9$.	

Bei derselben Umwandlung des Paramids bilden die Elemente von 1 At. Paramid und von 2 At. Wasser ($= C_8 H_6 N_2 O_6$) 2 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.

2 At. Mellithsäure	$=$ C_8	O_6
1 „ Ammoniak	$=$	$H_6 N_2$
	$C_8 H_6 N_2 O_6$.	

Auch stellt sich noch die andere Zusammensetzungsbeziehung zwischen Paramid und Euchronsäure heraus, dafs nämlich 3 At. Paramid, $= C_{24} H_6 N_6 O_{12}$, die Elemente von 2 At. Euchronsäure und 1 Aeq. Ammoniak enthalten, gleichsam als ob Paramid zweifach-euchronsaures Ammoniumoxyd gewesen wäre, welches 2 At. Wasser verloren hätte.

Es ist wahrscheinlich, dafs Paramid und Euchronsäure, für sich der Einwirkung einer begränzten höheren Temperatur ausgesetzt, ebenfalls wieder neue und merkwürdige Verwandlungsprodukte erzeugen werden. Immer wenn man mellithsaures Ammoniak, oder Paramid, oder Euchronsäure bis zur Zerstörung erhitzt, erhält man ein tief grünes Sublimat und einen gelben, krystallinischen, bitteren Körper. Ehe ich die oben beschriebene einfache Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks bei 150° beobachtet hatte, unterwarf ich eine Portion des Salzes in einer Retorte der trockenen Destillation, in einem Metallbad bei einer Temperatur zwischen 300 und 350°. In die Vorlage ging Wasser und Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures über, im Ge-

wölbe der Retorte bildet sich ein blaugrünes, halb geschmolzenes und in viel kleinerer Menge, ein weifses, wollig krystallinisches Sublimat. Die Masse in der Retorte war verkohlt. Als sie mit Wasser behandelt wurde, konnte man darin grünlich-gelbe, sehr glänzende Krystallnadeln unterscheiden, die aber von der übrigen Masse nicht mechanisch zu trennen waren. Beim Verdunsten hinterliefs das Wasser eine kleine Menge eines sauren Rückstandes. Die ganze Masse in der Retorte wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt, womit eine dunkel blaugrüne Auflösung entstand. Beim Erkalten schieden sich daraus feine, weifse Blättchen, jedoch nur in geringer Menge ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weifse, schimmernde Masse bildeten. Diese verflüchtigte sich ohne Zersetzung zu einem wolligen Sublimat. — Die dunkelgrüne Lösung in Ammoniak, woraus sich diese Substanz abgesetzt hatte, gab bei der Sättigung mit Salzsäure einen dunkel blaugrünen, sich leicht aufschlämmenden, schwer auswaschbaren Niederschlag. Der Menge nach schien er das wesentlichste Zersetzungsprodukt zu seyn. Nach dem Trocknen bildete er eine glänzende, schwarze, sich leicht zerbröckelnde Masse, die beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver gab. Beim Erhitzen scheint sie nichts anderes als Kohle und Cyanammonium zu geben. Aus der von diesem Körper abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich bald nachher kleine, gelbe Krystalle ab, die ohne Zweifel mit den anfangs in der destillirten Masse beobachteten Krystallnadeln identisch und wahrscheinlich derselbe bittere Körper waren, den man nach zu starkem Erhitzen dem Paramid beigemengt findet.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung des Guano.

Der Guano hat schon längst durch die wichtige Anwendung, die davon gemacht wird, auch in wissenschaftlicher Hinsicht Interesse erregt. In Europa ist er zuerst durch v. Humboldt bekannt geworden; durch ihn wurden die Analysen von Klaproth und Vauquelin veranlafst, die einzigen, welche bis jetzt von dieser Substanz bekannt gemacht worden sind. Von Humboldt gab bei dieser Gelegenheit 1806 über den Guano folgende sehr interessante Mittheilungen *):

„Der Name *Huanu*, (die Europäer verwechseln immer „*Hua* mit *Gua* und *u* mit *o*) bedeutet in der Inka-Sprache „*Mist*, mit dem man düngt. Das Verbum Düngen heifst „*huanunchani*. Die ursprünglichen Einwohner von Peru glau„ben alle, dafs der Guano Vogelmist sey; nur von den „Spaniern bezweifeln es viele. Sonderbar genug, dafs sich „die Guano-Inseln und Klippen alle zwischen dem 13. und „21. Grade südlicher geograph. Breite befinden; da doch „südlicher und nördlicher die Schaar von Cormoranen, Fla„mingo's und Kranichen gleich zahlreich zu seyn scheint. „Bei der Stadt *Arica* verbreitet die kleine *Isla di Guano* „einen solchen fürchterlichen Gestank, dafs die Schiffe defs„halb sich der Stadt nicht ganz zu nähern wagen, wie schon „Feuillé (*Journal* Vol. II. p. 598.) bemerkt. In *Arica* „sind längs dem Ufer grofse Magazine gebaut, in denen der „Guano aufbewahrt wird. Wenn man bedenkt, dafs seit „dem 12. oder 13. Jahrhunderte wenigstens schon die Ge„wohnheit herrscht, mit Guano zu düngen, dafs viele Mil„lionen Kubikfufs davon auf dem sandigen Theile von Peru „verstreuet worden sind, (da die Möglichkeit des Ackerbaues

*) Klaproth's Beiträge Bd. IV. S. 301.

Digitized by Google

„längs der Seeküste ja blofs auf diesem köstlichen Mittel „beruhet,) wenn man bedenkt, dafs der Guano noch immer „in gleicher Menge geliefert wird, ja dafs nach jetzigen Er„fahrungen die Vögel auf einer Insel in vielen Jahren nicht „ein Paar Schiffsladungen hervorzubringen *scheinen*, so er„staunt man über die lange Reihe von Jahrhunderten oder „über die Menge von Vögeln, welche dazu gehörten, jene „Guanoschichten aufzuhäufen.

„Der frische Vogelmist, den man auf den Felsen um „*Huaura* und an andern Orten der Südseeküste sieht, bildet „eine dünne weifsliche Kruste, welche sogar dem braun„gelben Guano ganz unähnlich sieht.

„Ich zweifle zwar keineswegs, dafs der Guano ebenfalls „Vogelmist sey; aber es fragt sich: ist er auf denselben „Inseln entstanden, in denen man ihn jetzt gräbt, oder „haben ihn Naturrevolutionen dahin zusammengehäuft? Deu„tet er auf eine Epoche, in der es auf dem überschwemm„ten Erdkörper eine noch gröfsere Menge Wasservögel gab, „als jetzt; gleichsam wie die Steinkohlenformation auf eine „ungeheure Ueppigkeit alter Vegetation hinweist? Oder ist „der Guano in einem Zustande der Dinge entstanden, wel„cher ganz dem jetzigen ähnlich ist, und haben nur viele „Jahrtausende dazu gehört, um ihn stratum super stratum „zu solchen Schichten anschwellen zu lassen? Wenn man „auf den Peruanischen Aeckern Massen von 300 bis 400 „Kubikfufs Guano aufgehäuft sieht, fühlt man sich von allen „diesen Fragen gleichzeitig bestürmt. Ich wage keine be„stimmte Meinung darüber zu äufsern. Langer Aufenthalt „auf den Klippen und Inseln der Peruanischen Küste, auf„merksame Beobachtung der Menge Unrath, welche viele „tausend Cormorane und Flamingo's gegenwärtig in einem „Jahre liefern, wird künftig einmal zur Entscheidung dieser „Fragen leiten. Was aber wird aus dem Peruanischen Acker-

„bau, was aus der Bevölkerung der Küste werden, wenn „die Guano-Inseln erschöpft sind? Ein dortiger Landmann „tröstete sich mit der Idee, dafs Lehmgruben und Gyps-„brüche in Europa ja auch nicht erschöpft würden; eben „als dürfe man den Guano, wie Gyps und Lehm, als etwas „*unorganisches* betrachten. Ohnerachtet man auf dem Meere „niefset und von dem fürchterlichsten Gestanke beängstigt „wird, wenn man einem *Guanero* (Guano-Fahrzeuge) be-„gegnet, so leidet die Gesundheit der Matrosen auf dem „Guanero doch gar nicht dabei. Ich habe die meisten von „sehr schöner blühender Gesichtsfarbe gesehen, und noch „dazu reitzbarere weifse Menschen, die aber schon 10 bis „12 Jahre in einem so unreinlichen, als einträglichen Handel, „an diesen Geruch gewöhnt waren. Sonderbar genug, dafs „man, trotz dieser Erfahrungen, in *Arica* die häufigen „Wechselfieber dem Guanogeruche zuschreibt.

„Warum findet man nicht Guano auf der Insel *St. Lo-„renzo*, dem *Callao* gegenüber, an der Küste von *Lima*, „oder auf andern Inseln, nördlich von *Lima*, welche doch „alle auch von zahllosen Vögeln bewohnt sind? *Ulloa (Re-„lacion del Viage a la America Merid.* T. III. p. 127 §. 219.) „sagt, dafs wenn man die Tiefe betrachte, in der der Guano „gegraben werde, (er spricht als Augenzeuge, da er die „Guano-Inseln selbst besucht hat,) so müsse man glauben, „es sey eine Erde; aber der Geruch spreche dagegen. Doch „glaube er, dafs viele Erde mit dem Vogelmiste im Guano „gemengt sey; (und darin spricht die Analyse für ihn.)

„Frezier, der die Peruanische Küste im Jahr 1712 „bis 1714 bereiste, war im Hafen von *Arica* und auf der „Insel *Iquique*, südlich von *Arica*. Auf dieser Insel wurde „der Guano durch Neger gegraben. Er erstaunte ebenfalls, „wie die Vögel solche Massen hätten hervorbringen können, „doch versichert er, dafs man in grofser Tiefe Vogelfedern

Digitized by Google

„gefunden habe. (Frezier *Voyage dans la Mer du Sud* „p. 133.)

„Um *Arica*, wo man für 3 bis 400,000 Thlr. Pfeffer „(*Capsicum baccatum*) baut, düngt man jede Pflanze drei „Mal mit Guano; beim Anwurzeln, beim Blühen und Frucht-„ansetzen.

„Unter der Regierung der Inkas wurde der Guano als „ein wichtiges Object der Staatswirthschaft betrachtet. Es „war bei Todesstrafe verboten, die jungen Vögel auf den „Guano-Inseln zu tödten. Jede Insel hatte ihren Aufseher, „jede war unter gewisse Provinzen vertheilt; denn, von „*Arica* bis *Chaucay*, auf 200 Seemeilen Länge, düngte man „blofs mit Guano. (Garcillaso *Historie de los Yncas.* „Vol. I. p. 134.) Aus dieser Vorsorge wird begreiflich, „wie der Guano so beträchtlich habe zunehmen können. „Alle diese schöne Ordnung ist umgestürzt. Man gräbt jetzt „zu jeder Jahreszeit. Aber der Guano ist nicht das einzige „Beispiel eines sonderbaren Peruanischen Düngers. Bei *Vil-*„*lacori* düngten die alten Peruaner gar mit vom Meere aus-„geworfenen Sardellen. l. c. p. 135."

Spätere Nachrichten über den Guano sind von Rivero, welche v. Humboldt in der Hertha 1829 mitgetheilt hat. Nach Rivero gibt es drei Varietäten, rothen, braunen und weifsen, die von ungleicher Güte und ungleich theuer sind, und deren Verschiedenheit durch das Alter und wahrschein-auch durch die verschiedenen Arten der Vögel bedingt wird. Der frische weifse wird am meisten geschätzt und ist der theuerste. Der ganze Verkehr mit Guano mag 40,000 Fa-nega's jährlich betragen. Die Fanega (2½ Quintal oder Centner?) kostet im Durchschnitt 1¼ Piaster; vom weifsen kostet sie 2 Piaster und darüber. Die Kartoffeln, mit Guano ge-düngt, geben einen 45fachen, der Mais einen 35fachen Ertrag.

Meyen, in seiner Reise um die Erde, I. p. 434, sagt

Digitized by Google

bei Beschreibung einer Excursion an der Küste von Arica: „Die Kuppe und die Seiten des Berges sind, wie wir es schon aus offe„ner See erblickten, von weifser Farbe, was wir vorher für die „Farbe des Gesteins gehalten hatten. Aber dieser weifse Ueber„zug ist der berühmte Vogeldünger, der Guano der Peruaner. „Fast auf der ganzen Küste des südlichen Peru überzieht er „die kleinen Inseln und Klippen, die in der Nähe der Küste „liegen; auf einzelnen Punkten liegt er in so mächtigen „Lagen, dafs zu solchen Anhäufungen wohl Jahrtausende „nöthig gewesen sind. Dieses köstliche Düngungsmittel wird „von den unermefslichen Schaaren der grofsen Seevögel be„reitet, die zu den Geschlechtern der Pelikane, der Scharben, Cormorane und Möven gehören. Ihre Anzahl ist Le„gionen, indem sie, im wahren Sinne des Wortes, die „Sonne verfinstern, wenn sie sich am frühen Morgen in „meilenlangen Schaaren von ihrem Aufenthalt erheben. — „Im südlichen Peru wird durch die Düngung mit Guano der „Ertrag der Feldfrüchte verdoppelt". *)

Vor einigen Jahren, als ich mit Liebig die Untersuchung über die Harnsäure machte, und wir um Material in Verlegenheit waren, bat ich unsern Freund Kindt in Bremen, mit nächster Schiffsgelegenheit Guano mitbringen zu lassen. Es gelang ihm, aus Valparaison einen ganzen Centner zu erhalten, mit der Angabe, dafs er von Lima komme, jedoch ohne nähere Bezeichnung des Fundortes. Von diesem Guano ist von Hrn. Völckel, der bei mir im Laboratorium arbeitet, die folgende Analyse gemacht worden. Sie bestätigt, wie schon Klaproth gefunden hatte, dafs der Guano unter seinen charakterisirenden Bestandtheilen, aufser unveränderter Harnsäure, eine bedeutende Menge zweier ihrer gewöhnlichen Zersetzungsprodukte, nämlich Oxalsäure und Ammoniak enthält.

*) Zu vergleichen noch Meyen in Berghaus Annalen Bd. XI. p. 210

Dieser Guano, der in seinem ursprünglichen feuchten Zustande zur Analyse genommen wurde, hat das Ansehen einer gelbbraunen, feuchten Erde, hier und da mit eingemengten, feinen, weifsen Krystallblättchen. An der Luft trocknet er aus, beim Erwärmen verliert er Ammoniak. So lange er feucht ist, riecht er eigenthümlich excrementartig oder urinös; er schmeckt ganz bemerkbar stechend-salzig. Alkohol zieht eine färbende organische Materie nebst Salmiak aus, aber keinen Harnstoff, der überhaupt nicht darin zu finden war. Er enthält mehr als sein halbes Gewicht an in Wasser löslichen Substanzen, die Feuchtigkeit mit eingerechnet. Die Auflösung in Wasser ist dunkelbraun und neutral. Beim Abdampfen entwickelt sie Ammoniak und wird sauer. Nach dem Concentriren gesteht sie beim Erkalten zu einer aus kleinen Krystallen verwebten braunen Masse. Von der Mutterlauge befreit, wieder aufgelöst und mit Thierkohle behandelt, kann das Salz farblos erhalten werden. Es ist ein Gemenge von allen im Guano enthaltenen löslichen Salzen, namentlich enthält es phosphorsaures und oxalsaures Ammoniak. Die dunkel gefärbte, dickflüssige Mutterlauge verbreitet beim weitern Verdunsten einen ganz ähnlichen stinkenden Geruch, wie eindampfender Harn. Sie enthält eine bedeutende Menge organischer Materien, deren Isolirung und nähere Bestimmung nicht gelang. Eine Verbrennungsanalyse von frischem, unausgelaugtem Guano mit Kupferoxyd zeigte, dafs der Kohlenstoffgehalt dieser unbestimmten organischen Materie wenigstens eben so viel betrug, wie der Kohlenstoffgehalt der Harnsäure und der Oxalsäure zusammengenommen. Der ganze Kohlenstoffgehalt des feuchten Guano betrug 14 pCt. Ein salpetersaures Salz war nicht darin zu entdecken. Der Wasserauszug enthielt eine geringe Menge eines Eisensalzes.

Der in Wasser unlösliche Theil des Guano, mit kausti-

Digitized by Google

scher Kalilauge erwärmt, löst sich, unter starker Ammoniakentwickelung und Zurücklassung von Erde und Sand, mit dunkelbrauner Farbe auf. Durch Säuren wird daraus unreine, braungefärbte Harnsäure gefällt. Nach dem Glühen an der Luft hinterläfst der im Wasser unlösliche Theil ein Gemenge von Thon, Sand, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk- und Talkerde.

Bei Vergleichung der Analysen von Klaproth und Völckel sieht man, dafs ersterer eine andere Sorte Guano analysirt hat, als der hier in Rede stehende ist, was auch daraus hervorgeht, dafs Klaproth von dem seinigen angibt, er sey ohne sonderlichen Geschmack gewesen; er kann also nicht so viel lösliche Salze enthalten haben, wie der hier untersuchte.

Nach diesen Analysen enthalten 100 Theile feuchter Guano:

	Völckel.		Klaproth.
Harnsaures Ammoniak	9,0		16,0
Oxalsaures Ammoniak	10,6		
Oxalsauren Kalk	7,0		12,75
Phosphorsaures Ammoniak . . .	6,0		
Phosphors. Ammoniak-Talk . . .	2,6		
Schwefelsaures Kali	5,5		
Schwefelsaures Natron	3,8	Kochsalz	0,5
Salmiak	4,2		
Phosphorsauren Kalk	14,3		10,0
Thon und Sand	4,7		32,0
Unbestimmte organ. Materien, wovon ohngefähr 12 pCt. i. Wasser unlöslich. Lösliches Eisensalz in kleiner Menge, Wasser.	32,3		28,75
	100,0		100,0.

Digitized by Google

Es ist zu bemerken, dafs das Ammoniak nicht direct bestimmt worden ist. Der Versuch, dasselbe durch kaustische Kalilauge abzuscheiden, war unausführbar wegen des Schäumens der Masse. W.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die fetten Säuren;

von *C. Bromeis.*

In der vor Kurzem über diesen Gegenstand in diesen Annalen *) mitgetheilten Abhandlung, habe ich mir noch einige weitere Untersuchungen, besonders über die künstliche Bildung der Bernsteinsäure, wie über die Zusammensetzung der Azoleinsäure, als auch über die Art der Bildung dieser, wie der früher abgehandelten Körper aus der Oelsäure und Stearinsäure, vorbehalten. Ist mir auch, durch Mangel an Zeit, nur ein Theil dieser Fragen genügend zu lösen geglückt, so will ich doch nicht unterlassen, die noch über diesen Gegenstand angestellten Versuche und Beobachtungen in Folgendem kurz mitzutheilen:

Um die Identität der künstlich aus der Stearinsäure mittelst Salpetersäure dargestellten Säure, mit der in der Natur fertig gebildeten Bernsteinsäure darzuthun, stellte ich mir eine gröfsere Quantität dieser Säure aus der Stearinsäure, auf dem früher beschriebenen Weg dar. Die so erhaltene Säure zeigte zwar wieder ganz dieselbe Zusammensetzung wie die der Bernsteinsäure, aber doch eine ganz von dieser abweichende Form; ich stellte defshalb mit reiner Bernsteinsäure vergleichende Reactionen an, die auch im Ganzen bei beiden übereinkamen, doch bei der künstlich erhaltenen

*) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XXXV. S. 86.

Digitized by Google

Säure weniger scharf waren. Dieſs lieſs mich vermuthen, daſs diese Säure noch durch eine andere, etwa Korksäure, verunreinigt sey, und ihr zugleich die Eigenschaft raube, in ihrer gewöhnlichen Form in groſsen regelmäſsigen Krystallen anzuschieſsen. Dieſs bestätigte sich auf das Vollkommenste, indem ich einer warmen Auflösung reiner Bernsteinsäure einige Prozente Korksäure zusetzte und ruhig krystallisiren lieſs. Die Bernsteinsäure krystallisirte jetzt nicht mehr in groſsen tafelförmigen Krystallen, sondern in kleinen runden festen Körnern, ganz so, wie ich sie stets aus der früher erwähnten salpetersauren Mutterlauge erhielt. Durch weitere Versuche ergab sich, daſs diese letzten Spuren von Korksäure nicht durch Umkrystallisiren in Wasser oder in Alkohol, Aether, Salzsäure und Salpetersäure von der Bernsteinsäure zu trennen waren.

Dieses veranlaſste die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Korksäure und Bernsteinsäure noch näher zu untersuchen, wobei sich zwar zeigte, daſs die freie Korksäure das essigsaure Bleioxyd fällt, welches die freie Bernsteinsäure nicht thut; ähnlich verhält sich das korksaure und bernsteinsaure Natron gegen schwefelsaures Kupferoxyd, indem das korksaure Kupferoxyd fast unlöslich, das bernsteinsaure Kupferoxyd nur schwer löslich ist, und wie ihr Bleisalz sich erst nach einiger Zeit als ein krystallinisches Pulver ausscheidet. Da aber diese korksauren Salze nicht ganz unlöslich und die bernsteinsauren schwer löslich sind, so war eine Trennung der beiden Säuren mit Hülfe dieser Salze auch nur unvollkommen.

Endlich ergab sich doch, daſs die Bernsteinsäure von den letzten Antheilen Korksäure sich sehr leicht durch Sublimation trennen läſst, indem, wie sich bei der Destillation dieser beiden Säuren zeigte, die Korksäure sich nicht, wie man bisher angenommen, unzersetzt sublimiren läſst,

Digitized by Google

sondern gröfstentheils eine wesentliche Zersetzung erleidet, wobei viel Kohlenwasserstoff entweicht und eine Menge freier Kohle in der Retorte zurückbleibt. Die Bernsteinsäure dagegen sublimirt hierbei vollkommen unzersetzt und früher und leichter, als die Korksäure.

Man erhält daher diese künstliche Bernsteinsäure am einfachsten auf die Weise, dafs man die rohe salpetersaure Lauge bei mäfsiger Wärme so weit als möglich abdunstet, dann mit Wasser von 20 bis 30° C. übergiefst, gut umrührt und längere Zeit stehen läfst. Hierbei setzt sich eine grofse Menge eines noch unvollständig zersetzten, in der Salpetersäure löslichen Oels ab. Diese klare, sehr saure und concentrirte Lösung dampft man wieder ein und übergiefst sie von neuem mit viel lauwarmem Wasser, wobei noch eine kleine Menge des erwähnten Oels sich abscheidet. Die Lösung, welche nun fast ganz frei von Salpetersäure ist, dampft man wieder bei gelinder Wärme bis zum anfangenden Krystallisiren ein. Nach dem Erkalten erhält man eine fast feste, aus einzelnen Körnern bestehende weifse Masse, die man durch gelindes Pressen zwischen Löschpapier von der letzten Menge Mutterlauge befreit und hierauf scharf austrocknet. Diese Masse bringt man dann in eine gewöhnliche Bouteille, oder besser in einen Kolben mit langem Hals, welchen man im Sandbade gelinde erhitzt. Die Bernsteinsäure sublimirt hierbei, wie schon erwähnt, zuerst und setzt sich in dem obern Theil des Gefäfses in feinen durchsichtigen federförmigen Krystallen an. Durch nochmaliges Sublimiren dieser so erhaltenen Säure, erhält man sie von solcher Klarheit und absoluter Reinheit, wie sie auf keinem andern Wege zu erhalten ist; indem die aus Bernstein bereitete Säure stets noch durch geringe Mengen eines eigenthümlichen Oels verunreinigt ist.

Diese so dargestellte Säure krystallisirt, in Wasser auf-

Digitized by Goog

gelöst, nicht mehr in runden Körnern, sondern in grofsen regelmäfsigen tafelförmigen Krystallen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxd gaben 0,3520 Gr. der nur ein Mal in Wasser umkrystallisirten und sublimirten Säure 0,5347 Kohlensäure und 0,1703 Wasser; diefs entspricht in 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.
4 At. Kohlenstoff . .	305,74 —	41,10 —	41,98
6 „ Wasserstoff . .	37,44 —	4,98 —	5,37
4 „ Sauerstoff . .	400,00 —	53,92 —	52,65
	743,18 —	100,00 —	100,00.

Aus diesen Zahlen, wie namentlich aus den früher angeführten Analysen der freien Säure, wie ihrer Verbindungen mit der vollkommensten Uebereinstimmung in ihrem chemischen, wie physikalischen Verhalten, ergibt sich auf das Unzweifelhafteste die Identität dieser künstlich dargestellten Säure, mit der in der Natur fertig gebildeten Bernsteinsäure.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der Bernsteinsäure mit der der Stearinsäure, aus welcher sie entstanden, oder der Korksäure, mit der sie gleichzeitig aus ersterer gebildet ist, so erscheint es nicht unmöglich, dafs die Bernsteinsäure aus der Korksäure bei ihrem Entstehungsmoment durch die heftige Oxydation der Salpetersäure entstanden sey, indem die Korksäure nur 5 At. Sauerstoff aufzunehmen braucht, um sich in Bernsteinsäure zu verwandeln, wovon 2 At. in der Korksäure 2 Aequivalente Wasserstoff in Wasser verwandeln und 3 At. Sauerstoff in die Zusammensetzung der neuen Verbindung eingehen würden.

1 At. Korksäure, $C_8 H_{12} O_3$, plus 5 At. Sauerstoff ist gleich 2 At. Bernsteinsäure, minus 2 At. Wasser.

Spricht auch hierfür noch der Versuch, dafs wenn man

Digitized by Google

Korksäure mit Aetzkali und Wasser zusammen erhitzt, Wasserstoffgas entweicht, so widerspricht doch eine frühere und wiederholte Beobachtung über die gänzliche Unzersetzbarkeit der Korksäure durch concentrirte wie verdünnte Salpetersäure. Es ist also wahrscheinlicher, dafs Korksäure und Bernsteinsäure gleichzeitig neben einander aus der Stearinsäure oder Margarinsäure gebildet werden. Versucht man, sich hierfür ein Bild zu schaffen, so findet man:

2 At. Margarinsäure	= 68 C	132 H	+ 6 O	
7 „ Korksäure	= 56 C	84 H	21 O	
3 „ Bernsteinsäure	= 12 C	12 H	9 O	
	68 C	96 H	30 O	
		— 36 H	+ 24 O.	

Es bedürfte hierzu also der Aufnahme von 42 At. Sauerstoff, indem 24 At. in die Zusammensetzung der Margarinsäure eingehen und 18 At. 36 At. Wasserstoff in Wasser verwandeln müfsten.

Somit wäre es denn gelungen, auch die Bernsteinsäure zu der Reihe organischer Körper zählen zu dürfen, für welche es geglückt ist, zu ihrer Bildung ähnliche Bedingungen herbeizuführen, wie sie die Natur ihnen bei ihrer Bildung dargeboten hat, d. h., sie künstlich darzustellen.

Hiernach ist es auch nicht unwahrscheinlich, dafs der Bernstein selbst ein Produkt der Oxydation, d. h., ein Produkt der Verbrennung oder Verwesung entweder harziger Oele oder anderer vegetabilischen Fette sey. Vielleicht verdankt die, ihrer Zusammensetzung nach, der Bernsteinsäure so nahe stehende Honigsteinsäure und der Honigstein selbst einer analogen Bildung ihre Existenz, wofür noch sein Vorkommen in den Kohlengruben von Artern spricht.

Digitized by Google

Terpentinsäure.

Um zu sehen, ob nicht dem Bernstein noch näher verwandte Körper, als die Fette, durch Oxydation noch leichter in Bernsteinsäure zu verwandeln seyen, behandelte ich Colophon und Terpentinöl längere Zeit mit kochender Salpetersäure. Hierbei trat, ganz wie bei den Fetten, eine lebhafte Einwirkung ein, welche bei dem Terpentinöl so heftig war, dafs, obgleich vom Feuer entfernt, die Mischung von Terpentinöl und Salpetersäure aus dem Kolben herausgeschleudert wurde. Viel ruhiger und langsamer war die Einwirkung der Säure auf das Colophonium. Nach mehrern Tagen verschwand dieses, wie auch das Terpentinöl vollkommen, und es entstand eine klare Lösung, die beim Zusatz von viel Wasser sich trübte und eine Menge gelöst gewesenes, aber unvollständig zersetztes Harz niederschlug. Nach dem Abdampfen der klaren Lösung und Wiederauflösen in kaltem Wasser, blieb wieder eine geringe Menge Harz ungelöst. Diese fast salpetersäurefreie und wasserhelle Lösung besitzt einen scharf sauren, hintennach intensiv bittern Geschmack. Abgedampft bildet sie einen gelblichen Syrup, der zuletzt zu einer bräunlichen spröden Masse eintrocknet.

Ueberläfst man die so erhaltene und zu einem dünnen Syrup eingedampfte Lösung des Terpentinöls in der Kälte sich selbst, so findet man sie nach einigen Wochen ganz mit kleinen regelmäfsigen Krystallen angefüllt, die man leicht durch Abfiltriren, Abspülen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen auf Löschpapier rein erhält. Die Krystalle sind ziemlich regelmäfsig, ihre Seitenflächen zeigen einen aufserordentlichen Glanz, unter der Loupe erscheinen sie meist als vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. In der Hitze ist diese Substanz ziemlich schwer schmelzbar, raucht etwas, ohne zu sublimiren, und zersetzt sich unter geringem Aufblähen. Wesentlicher unterscheidet sie sich noch von den bisher

Digitized by Google

hier betrachteten, wie von vielen andern organischen Säuren dadurch, dafs sie den Bleiessig, wie die Auflösung ihres neutralen Ammoniaksalzes die Auflösungen von Chlorcalcium, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd nicht fällt.

0,2397 der bei 100° getrockneten Säure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4676 Kohlensäure und 0,1460 Wasser. Dieſs entspricht in 100 Theilen:

			berechnet.		gefunden.
14 At. Kohlenstoff	1070,00	—	53,66	—	53,95
20 „ Wasserstoff	124,79	—	6,22	—	6,76
8 „ Sauerstoff	800,00	—	40,12	—	39,29
	1994,88	—	100,00	—	100,00.

Das Silbersalz dieser Säure erhält man sehr leicht durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit einem geringen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, weiteres Eindampfen und langsames Erkalten der neutralen Lösung, in schönen seidenglänzenden, büschelförmigen Krystallen. Es ist in warmem Wasser viel löslicher, als in kaltem, auch verträgt es eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Langsam erhitzt, bläht es sich weder auf, noch schmilzt es, sondern hinterläfst das metallische Silber genau in der Gestalt des angewandten Salzes.

0,1689 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0696 Silber. Dieſs entspricht in 100 Theilen:

Silberoxyd	44,22
wasserfreie Säure	55,78
	100,00.

Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung der Terpentinsäure die Formel: $C_{14} H_{18} O_7 + aq.$, wonach die procentische Zusammensetzung der hypothetisch-wasserfreien Säure folgende ist:

Digitized by Google

14 At. Kohlenstoff	1070,69	—	56,85
18 „ Wasserstoff	112,31	—	5,97
7 „ Sauerstoff	700,00	—	37,18
	1882,40	—	100,00.

Nimmt man nun an, dafs bei der heftigen Oxydation des Terpentinöls, neben der grofsen Menge des Stickstoffoxyds, eine geringe Menge Kohlensäure entweicht, so kann man die Bildung der Terpentinsäure aus dem Terpentinöl sich durch folgende einfache Oxydation vorstellen:

3 At. Terpentinöl	= 15 C	24 H		
1 At. Terpentinsäure	= 14 C	18 H	7 O	
1 „ Kohlensäure	= C		2 O	
	15 C	18 H	9 O	
		— 6 H	+ 9 O	

Leider habe ich wegen Mangel an Material keine weitern Versuche über die Natur und Zusammensetzung dieser neuen Säure anstellen können.

Um zu erfahren, ob sich die Harze und flüchtigen Oele bei der Einwirkung der Salpetersäure durch ihr Verhalten mehr den fetten Oelen oder mehr den siccativen Oelen und andern organischen Körpern, als: Zucker, Holz u. s. w. anschlössen, prüfte ich die erhaltene Lösung des Terpentinöls, wie des Colophoniums auf Oxalsäure, wovon sich doch merkwürdiger Weise keine Spur gebildet hatte.

Azoleinsäure.

Behandelt man Oelsäure, Margarinsäure oder Stearinsäure mit Salpetersäure, so enthält das so umgewandelte Fett noch eine eigenthümliche Säure, die auch schon Laurent bei seiner Untersuchung über die Einwirkung der

Digitized by

Salpetersäure auf Oelsäure erkannt und Azoleinsäure genannt hat.

Früher ist schon ausführlich mitgetheilt, wie man aus den oben genannten Fetten die Azoleinsäure an Aethyloxyd gebunden erhält, weshalb ich mich begnüge, nur noch das analytische Resultat dieses Aethers, welches von dem Laurent'schen etwas abweicht, anzuführen.

Aus roher Oelsäure.

I. 0,2144 des nur durch Schütteln mit Wasser gereinigten und nicht getrockneten Aethers gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5344 Kohlensäure und 0,2320 Wasser.

II. 0,2260 des über geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten und destillirten Aethers gaben 0,5625 Kohlensäure und 0,2300 Wasser.

Aus ganz reiner Oelsäure.

III. 0,3278 des über Chlorcalcium getrockneten Aethers lieferten 0,8182 Kohlensäure und 0,3363 Wasser.

Aus Stearinsäure.

IV. 0,2918 über Chlorcalcium getrockneter Aether gab 0,7242 Kohlensäure und 0,2870 Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das azoleinsaure Aethyloxyd folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	68,92	68,82	69,01	68,62
Wasserstoff	12,02	11,32	11,66	10,93
Sauerstoff	19,06	19,86	19,33	20,45
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Obgleich ich zur Darstellung dieses Aethers ziemlich grofse Quantitäten der durch Salpetersäure veränderten fetten Säuren angewendet hatte, so war doch die erhaltene Menge Aether so gering, dafs ich die Säure nicht wirklich daraus darstellen konnte.

Digitized by Google

Betrachtet man nun, der Analogie mit den übrigen aus den Fetten durch Salpetersäure entstandenen Säuren wegen, die wasserfreie Azoleinsäure als eine einbasische Säure mit 3 At. Sauerstoff, so ist nach den angeführten Analysen des Aethers die Zusammensetzung der hypothetisch wasserfreien Säure C_{14} H_{26} O_3 (während Laurent hierfür folgende Formel angibt: C_{18} H_{24} O_3). Hiernach ist die procentische Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure, wie ihres Aethers, folgende:

14 At. Kohlenstoff	1070,09	—	65,09
28 „ Wasserstoff	174,71	—	10,63
4 „ Sauerstoff	400,00	—	24,28
1 At. wasserhaltige Säure =	1644,80	—	100,00.
18 At. Kohlenstoff	1375,83	—	68,75
36 „ Wasserstoff	224,63	—	11,23
4 „ Sauerstoff	400,00	—	20,02
1 At. Azoleinäther =	2000,46	—	100,00.

Diese Zusammensetzung der Azoleinsäure ist noch dadurch interessant, dafs man sie hiernach betrachten kann, als ein Glied einer Reihe von Oxydationsstufen eines Radikals, welches in der Oenanthsäure auftritt.

Es ist nämlich die Zusammensetzung

der Oenanthsäure = C_{14} H_{26} O_3
„ Azoleinsäure = C_{14} H_{26} O_3.

Bezeichnet man nun in der Zusammensetzung der Oenanthsäure C_{14} H_{26} mit R, so ist:

Oenanthsäure = 2 R + 4 O
Azoleinsäure = 2 R + 6 O.

Laurent glaubte auch bei seiner Untersuchung wirklich Oenanthsäure gefunden zu haben. Doch die nach seiner

Digitized by Google

Methode dargestellte und für Oenanthsäureäther gehaltene Verbindung hat, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, nur ein Gemenge von azoleinsaurem Aethyloxyd mit Schwefeläther seyn können, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, besonders durch den Geruch einige Aehnlichkeit mit dem Oenanthäther besitzt.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der Oelsäure und Stearinsäure mit diesen, durch Einwirkung der Salpetersäure aus ihnen entstandenen Körpern, so findet man, dafs dabei ein der gewöhnlichen Oxydation, Verwesung oder Verbrennung analoger Process vorgegangen ist, indem das leicht oxydabelste Element der Verbindung, der Wasserstoff, gröfstentheils verschwunden und in einigen Fällen grad einfach, in andern aber ein- und zweifach durch Sauerstoff ersetzt ist. Versucht man nun auch die Zusammensetzung der hier beschriebenen Körper aus der von Varrentrapp und Redtenbacher aufgestellten Zusammensetzung der Oelsäure, Stearinsäure und Margarinsäure abzuleiten, so erhält man nachfolgende Schemata, welche dazu dienen können, die Art ihrer Bildung aus den eben genannten Körpern zu versinnlichen.

2 At. Oelsäure	=	C_{36}	H_{156}	O_8
3 At. Korksäure	=	C_{24}	H_{36}	O_{24}
3 „ Pimelinsäure	=	C_{21}	H_{30}	O_{24}
3 „ Lipinsäure	=	C_{15}	H_{18}	O_{12}
1 „ Adipinsäure	=	C_{14}	H_{18}	O_{14}
1 „ Azoleinsäure	=	C_{14}	H_{26}	O_4
		C_{96}	H_{128}	O_{80}
			$- H_{28}$	$+ O_{32}$.

Hierbei wären also 46 At. Sauerstoff aufgenommen, von 14 ich mit 28 At. Wasserstoff zu Wasser verbunden

haben und 32 At. Sauerstoff in die Zusammensetzung der Oelsäure eingegangen sind.

Ebenso gelingt es, sämmtliche aus den Fetten mittelst Salpetersäure dargestellten Körper der Zusammensetzung nach, aus dem Radikal der Stearinsäure oder Margarinsäure oder der Stearinsäure selbst abzuleiten.

1 At. Stearinsäure	$=$	C_{68}	H_{132}	O_5
1 At. Korksäure	$=$	C_8	H_{12}	O_3
2 „ Bernsteinsäure	$=$	C_8	H_8	O_8
2 „ Pimelinsäure	$=$	C_{14}	H_{20}	O_8
2 „ Adipinsäure	$=$	C_{28}	H_{36}	O_{16}
2 „ Lipinsäure	$=$	C_{10}	H_{12}	O_8
		C_{68}	H_{88}	O_{37}.
			$-H_{44}$	$+O_{32}$

Diese Zersetzung wäre also in der Art vor sich vorgegangen, dafs 44 At. Wasserstoff durch 22 At. Sauerstoff in Wasser verwandelt wurden und 32 At. Sauerstoff in die Zusammensetzung der Stearinsäure eingingen, im Ganzen also 54 At. Sauerstoff nöthig gewesen sind. Man mufs, wie sich von selbst versteht, dieser Entwickelung keinen höhern Werth beilegen, als sie verdient, da die relativen Quantitäten der Produkte nicht bestimmbar sind.

Diese Aufnahme von Sauerstoff ist doch nicht so sehr grofs; auch stimmt sie mit dem Verbrauch der angewandten Salpetersäure überein. Denn erwägt man, dafs das Atomgewicht der Fette, das der Salpetersäure um's vielfache übersteigt und 1 At. Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgibt, so findet man, dafs kaum drei Theile concentrirter Salpetersäure nöthig sind um einen Theil Stearinsäure auf obige Weise zu oxydiren.

Ist auch bei Untersuchung sämmtlicher hier, wie in der früher mitgetheilten Abhandlung beschriebenen Körper, die

Digitized by Google

gröfste Sorgfalt angewandt, und kein Versuch verschont geblieben, der über die Art der Bildung dieser Körper auseinander, oder über deren Zusammensetzung hätte einigen Aufschlufs geben können, so ist es auf der andern Seite gewifs ebenso schwierig, einen so complicirten Proceſs so zu verfolgen, dafs nicht einzelne Erscheinungen, ja selbst die Bildung eines Körpers neben so vielen nah verwandten der Beobachtung entgehen könnte.

Hierin liegt aber fast die Unmöglichkeit, die Art der Bildung so vieler in ihren chemischen wie physikalischen Eigenschaften so nah verwandter Körper aus einem andern, mit so äufsert hohem Atomgewicht, mit positiver Gewifsheit auszusprechen.

Doch die einfache Entwickelung ihrer Entstehung und mannigfaltigen Metamorphosen, in der Uebereinstimmung mit den zahlreichen analytischen Resultaten gibt für die Richtigkeit der Zusammensetzung die mächtigste Stütze, welche hoffen läfst, dafs die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung der hier untersuchten Körper ist.

Ueber den Fichtelit;

(eine neue Art Bergtalg.)

von *Demselben.*

Durch die Güte des Herrn **Fikentscher** aus Redwitz erhielt ich bei der diefsjährigen Naturforscherversammlung zu Erlangen ein fossiles Harz zur Untersuchung, welches derselbe in einem trockenen Torflager in der Nähe des Fichtelgebirgs, zwischen der Structur nach noch ganz unveränderten Fichtenstämmen (woher sein Name) in reichli-

Digitized by Google

chen Massen entdeckt, und für sehr reinen Scheererit gehalten hatte.

Das Holz, zwischen dem dieser Körper sich findet, ist lichtbraun, noch ziemlich fest und ganz davon durchdrungen. Auf den einzelnen Jahresringen ist er vollkommen ausgeschieden und bildet hier einen durchsichtigen, farblosen, oft ganz regelmäfsig in platten prismatischen Nadeln krystallisirten, perlmutterglänzenden Körper, der vollkommen geruch- und geschmacklos und fettig anzufühlen ist.

Er ist leichter als Wasser und schwerer als Alkohol, schmilzt schon bei 46° C. und erstarrt nach einiger Zeit in baumförmig verzweigten Krystallen; bei einer höhern Temperatur destillirt er unverändert ohne Rückstand und bildet im Hals der Retorte Tropfen, die nach längerer Zeit ebenfalls krystallinisch erstarren. Sein Dampf besitzt einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch und brennt mit hellleuchtender Flamme. Er ist in absolutem Alkohol nur sehr wenig löslich, welche Auflösung durch einige Tropfen Wasser bleibend getrübt wird. Aether löst ihn dagegen aufserordentlich leicht und zieht ihn aus dem Holz, nebst einem röthlichen Farbstoff vollkommen aus. Die ätherische Lösung wird durch Zusatz von Alkohol gleich getrübt und hinterläfst ihn nach dem Verdunsten in Gestalt eines dicken hellrothen Syrups, welcher nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt.

Durch die Elementaranalyse mit Kupferoxyd ergab sich, dafs er ebenfalls, wie der Scheererit, Hatchetin, Ozokerit, Idrialin u. s. w. aus Kohlenstoff und Wasserstoff, doch in einem andern Verhältnifs als diese besteht.

Es gaben nämlich 0,2112 Grm. dieses ganz durchsichtigen, krystallinischen und von aller anhängenden Kohle möglichst befreiten Körper 0,6820 Kohlensäure und 0,2035 Wasser. Diefs entspricht in 100 Theilen:

Digitized by Google

			berechnet.		gefunden.
4 At. Kohlenstoff	305,74	—	89,1	—	89,30
6 „ Wasserstoff	37,44	—	10,9	—	10,70
			100,0	—	100,00.

Hiernach stimmt also die Zusammensetzung des Fichtelits genau mit dem Verhältnifs $C_4 H_6$, von welcher Formel er wahrscheinlich doch eine polymerische Modification ist. Auch ist es nicht uninteressant, dafs diese Zusammensetzung sonach mit der des Terpentinöls übereinstimmt. Betrachtet man diesen Körper zusammengesetzt aus $C_{20} H_{30}$, und nimmt man die Zusammensetzung des Terpentinöls an zu $C_{20} H_{32}$, so erscheint es selbst nicht unwahrscheinlich, dafs der Fichtelit durch eine unvollkommene Oxydation, wie sie in einem Torflager nur stattfinden kann, aus dem noch in den Fichtenstämmen enthalten gewesenen Terpentinöl entstanden sey*).

Eigenschaften der Catechusäure;

nach Untersuchungen von *H. Wackenroder.*

In dem 31. Bande dieser Annalen habe ich eine leichte Methode zur Abscheidung der Catechusäure angegeben und von einigen Eigenschaften dieser Säure, namentlich von ihrem Verhalten gegen Eisensalze gehandelt. Jetzt mag es mir erlaubt seyn, dieses Thema weiter auszuführen, nachdem ich das chemische Verhalten der Catechusäure in gröfserm Umfange studirt habe, um auch diese Säure in einer Schrift abhandeln zu können, welche unter dem Titel „Charakte-

*) Dem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung nach ist dieser Körper durchaus verschieden, von der von Trommsdorff (d. Annal. XXI. p. 127) analysirten Substanz, obwohl beide von einerlei Quelle stammen. D. Red.

Digitized by Google

ristik der wichtigern, stickstofffreien, organischen Säuren" in ein paar Wochen erscheinen und die erste Abtheilung des zweiten Theils meiner „chemischen Tabellen zur Analyse der unorganischen und organischen Verbindungen, 4te und 5te Aufl." ausmachen wird. Wenn ich aber die Charakteristik der Catechusäure, durchweg gestützt auf *eigene* Versuche, ohne Bezeichnung dessen, was bereits von Andern geleistet worden, und ohne Abschweifung aufstelle: so wird man, wie ich hoffe, diese Form der Mittheilung billigen. Das allgemein Bekannte über die Catechusäure kann vielleicht Bestätigung finden durch meine Versuche, und die gewonnenen *neuen* Resultate werden sich aus einer Vergleichung ergeben; möglichste Kürze aber wird besonders hier wünschenswerth seyn. In der Art und Weise der chemischen Charakteristik eines Körpers wird immer eine subjective Ansicht obwalten, die natürlich Jedermann für sich vindicirt. Weit weniger kann aber darüber die Ansicht differiren, ob es zeitgemäfs oder überhaupt nöthig sey, unsere Kenntnisse von dem chemischen Verhalten der organischen Körper, wenigstens der wichtigern und häufiger vorkommenden, in eine bestimmte oder feste Form zu bringen, wie dieses in unserer Wissenschaft von den unorganischen Körpern schon längst geschehen ist. Die künftige Zeit mag das Gebäude vollenden, zu welchem die unsrige den Grund gelegt.

Die Catechusäure erscheint krystallisirt, und zwar in sehr feinen, an beiden Enden spitzen, öfters büschelförmig vereinigten, *weifsen* Nadeln. Es ist daher bis jetzt auch unmöglich, über die Grundform ihrer Krystallisation etwas zu entscheiden; doch dürfte man wohl ein schiefes rhombisches Prisma als solche erwarten, da gerade dieser Grundtypus bei den organischen Säuren, die in wirklichen Nadeln und nicht, wie die Gallussäure, in Prismen mit vollständigen Endflächen krystallisirend angetroffen wird. Scheidet

sich die Säure aus ihrer heifs gesättigten wässrigen Lösung in der Kälte ab, so ist die Menge der Nadeln so grofs, dafs sie, gleich einem Schwamm, alles Wasser einschliefsen und ein Magma bilden, welches erst beim Pressen zwischen Fliefspapier oder beim Austrocknen im luftleeren Raume sein Wasser fahren läfst. Hierbei kleben oder sitzen die Nadeln aber so zusammen, dafs die Säure nun als eine weifse, seidenglänzende, blättrige Masse sich darstellt, in welcher sich nur mit Mühe unter dem Mikroskop einzelne Krystalle erkennen lassen. Trocknet man dagegen die voluminöse Säure in dünnen Lagen auf einer Glastafel im luftleeren Raume über Schwefelsäure oder auch nur an trockener Luft, so bleiben die Nadeln isolirt und ganz unversehrt. Dennoch kann man die voluminöse Säure nicht wohl als ein Hydrat, sondern nur als ein Gemenge mit Wasser, oder vielmehr mit einer schwachen Lösung der Catechusäure ansehen. Und so bleibt nur *ein* Hydrat derselben übrig, nämlich die krystallisirte Säure als $Aq + \bar{C}a$, wenn die absolute Catechusäure $\bar{C}a = C_{15} H_{10} O_5$ ist. — Die getrocknete Säure ist an der Luft ganz unveränderlich, an sehr feuchter Luft aber nur eine Zeit lang. In nassem Zustande färbt sie sich durch den Sauerstoff schnell gelb, und selbst rothbraun, wenn sie der freien Luft unter begünstigenden Umständen ausgesetzt bleibt. Diese Zersetzung trifft aber nicht so wohl die festen Krystalle der Säure, als vielmehr die wässrige Auflösung derselben, die den Krystallen anhängt. — Die Catechusäure ist fast ohne Geschmack und röthet nasses Lacmuspapier nur sehr schwach.

Die Catechusäure schmilzt bei *sehr gelinder* Erhitzung im Platinlöffel ohne Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen, wasserklaren, rissigen, harten und spröden Masse erstarrt. Wird die Erhitzung weiter fortgesetzt, so wird die Säure sehr

leicht gelb und braun, indem zugleich Gas entwickelt wird. Sie erstarrt nun zu einer bräunlichen, blasigen Masse. Bei längerer Erhitzung wird sie dunkelbraun und schwarz, bläht sich stark auf und gibt weifse, nur wenig brenzlich oder scharf riechende Dämpfe aus. Sie hinterläfst eine grofse Menge schwammiger, glänzender, äufserst schwierig, aber vollständig verbrennender Kohle. — Wird sie rasch und stark erhitzt, so ist die vorangehende Schmelzung zu einer farblosen Flüssigkeit kaum zu bemerken. Sie färbt sich vielmehr sogleich braun und schwarz, bläht sich sehr stark auf, ähnlich der kalihaltigen Aepfelsäure und entwickelt weifse, nicht stark brenzlich riechende Dämpfe, die mit gelber, etwas rufsender Flamme verbrennen, aber nicht sehr leicht entflammen. Die hinterbleibende Kohle ist voluminös und glänzend, und kann nur äufserst langsam vollständig verbrannt werden.

Bei ganz gelindem Erhitzen in der unten verschlossenen, knieförmig gebogenen Glasröhre schmilzt die trockene Catechusäure theilweise, ohne sich dabei zu färben. Noch vor dem vollständigen Schmelzen färbt sie sich roth, entwickelt dann viel Gas und etwas Wasser, welches neutral reagirt. Sie erscheint jetzt sehr blasig und erstarrt beim Erkalten zu einer gelbröthlichen, rissigen Masse. Erhitzt man sie länger, so färbt sie sich unter starkem Aufblähen braun und schwarz und gibt weifse Dämpfe aus, die sich zu einem farblosen, ölartigen, sauren Destillat verdichten. Setzt man die Erhitzung fort, so wird unter sehr starkem Aufblähen des Rückstandes noch mehr von dem sauren Destillat erzeugt, das aber von brenzlichem Oel schwach braun gefärbt erscheint. Es hinterbleibt viel Kohle.

Das saure Destillat ist eine neue eigenthümliche Brenzsäure, welche ich *Brenzcatechusäure* nennen will. Es krystallisirt langsam, aber völlig zu einer blättrigen Masse oder

in einzelnen, platten Prismen. Die krystallisirte Brenzcatechusäure schmilzt sehr leicht und erstarrt wieder krystallinisch, ohne jedoch ganz zu erhärten, und verflüchtigt sich bei stärkerer Erhitzung fast ohne alle Verkohlung in scharfen Dämpfen. Sie röthet stark das Lakmuspapier und löst sich leicht in Wasser auf, verursacht aber anfänglich eine weifse Trübung. Die wässrige Lösung gibt mit Kalkwasser *sogleich* eine gelbe und dann rothe Flüssigkeit, aus welcher sich später ein braunrother Niederschlag absetzt; gibt mit Natron und Ammoniak *sogleich* rothbraune Flüssigkeiten, aus denen durch Salzsäure braune Flocken gefällt werden; reagirt auf Eisensalze, wie die Catechusäure selbst; gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen schmutzig grünen Niederschlag, der beim Hinzufügen von Salzsäure eine grofse Menge von Quecksilberchlorür liefert.

Die trockene Catechusäure bildet mit wenigem kaltem Wasser sogleich einen aufgequollenen Brei, löst sich aber nur in 1133 Theilen Wasser von 17° auf, wenigstens bleibt nach meinen Versuchen in der heifs bereiteten, ziemlich gesättigten Lösung nach längerem Stehen und bis zu 17° C. erkältet, die angegebene Menge der Säure aufgelöst. Von nur *lauwarmem* Wasser wird sie aber reichlich und schon von 3 bis 4 Th. kochendem Wasser aufgelöst. Aus der heifs gesättigten Auflösung kann sie durch kaltes Wasser gröfstentheils, indessen nur allmählig wieder gefällt werden. Läfst man die heifse Lösung, besonders wenn sie nicht völlig gesättigt war, ruhig stehen, so scheidet sich doch erst nach längerer Zeit der Ueberschufs der Säure in Nadeln ab. — Die noch etwas warme, einen Ueberschufs der Säure enthaltende Lösung reagirt deutlich sauer; nach völligem Erkalten derselben ist aber diese Reaction nicht mehr wahrzunehmen. — Die wässrige Lösung ist farblos. Läfst man die *erkaltete* Lösung einige Stunden in Berührung mit der

Digitized by Google

Luft, so färbt sie sich *citronengelb*, und erst nach langer Zeit *braungelb*, indem zugleich ein starker Byssus darin entsteht. Dunkelbraun und trübe wird sie aber nur dann, wenn die Säure nicht völlig rein war von Salzbasen, namentlich von Kalk. — Bei langsamem Verdampfen hinterläfst die Lösung die Catechusäure als ein weifses, stellenweise gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver. Geschieht das Verdampfen aber mit Hülfe einer nur mäfsigen Wärme, so hinterbleibt eine bräunliche, gummiähnliche Substanz, die sich in kaltem Wasser leicht wieder auflöst und noch dieselben Reactionen auf die Eisensalze zeigt, wie die krystallisirte Catechusäure.

Sie löst sich in 5 bis 6 Th. kaltem, in 2 bis 3 Th. heifsem Alkohol farblos auf. Beim Verdampfen der Auflösung an der Luft hinterbleibt weifse und nur stellenweise schwach gelblich gefärbte Catechusäure, an welcher nur schwierig eine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen ist. Die Lösung in Weingeist von 84 pCt. ist ziemlich unveränderlich an der Luft und färbt sich nur bei langem Stehen ein wenig grünlich-gelb. — Es werden 120 Th. kalter und 7 bis 8 Th. heifser Aether zur Auflösung der Catechusäure erfordert.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte mit weingelber Farbe aufgelöst. Beim Erwärmen wird die Auflösung schön und intensiv *purpurroth*, und bei starker Erhitzung *dunkelpurpurroth* gefärbt. Hinzugefügtes Wasser bewirkt keine Fällung. Die rothe Auflösung wird bei fortgesetztem Erhitzen schwarz und gibt dann mit Wasser einen schwarzen Niederschlag von Huminsäure, gerade so, wie es mit denselben Auflösungen anderer organischer Säuren der Fall ist.

Mäfsig concentrirte Salpetersäure löst die Catechusäure schon in der Kälte und rasch in der Wärme auf, mit

gelbrother Farbe, die bei Verdünnung der Auflösung rein gelb wird. In der Flüssigkeit ist Oxalsäure enthalten.

Die wässrige Lösung der Catechusäure wird von Chlor sogleich stark weingelb gefärbt. Bald aber tritt völlige Entfärbung ein und die Catechusäure ist dann vollständig zerstört.

Mäfsig concentrirte Salzsäure verändert die Catechusäure nicht. Wird Wasser oder Salmiaklösung hinzugefügt, so löst sie sich aber reichlicher auf, als in kaltem reinem Wasser.

Die Catechusäure ist eine sehr schwache Säure von ganz geringer Sättigungscapacität. Die catechusauren Salze der Alkalien, alkalischen Erden und meisten Metalloxyde sind in Wasser, die übrigen in Essigsäure leicht auflöslich, wenn nicht die Catechusäure in den Salzen schon eine Veränderung erfahren hatte. Denn im aufgelösten oder auch nur feuchten Zustande färben sich bei Zutritt von Sauerstoff alle catechusauren Salze und die mit starken Salzbasen sehr bald, gelb, roth, braunroth, bis dunkelbraun, indem die Catechusäure in Japonsäure oder Rubinsäure oder auch nur in Ulminsäure oder Huminsäure verwandelt wird. Die leicht desoxydirbaren Metalloxyde, wie Eisenoxyd und Quecksilberoxyd, scheinen nur als Oxydoxydule mit der Catechusäure verbindbar zu seyn, während die leicht reducirbaren, wie Silberoxyd, von der Säure ganz zu Metall reducirt werden.

Catechusaures Ammoniak. Wenn trockene krystallisirte Catechusäure bei 20° auch lange mit feuchtem Ammoniakgas in Berührung bleibt, so verändert sie sich dennoch nicht und wird nur dann, wenn zugleich atmosphärische Luft mit dem Gase gemengt ist, höchstens auf der Oberfläche ganz wenig röthlich-braun. Tritt aber eine grofse Menge Wassergas noch hinzu, oder besser, ist die Catechusäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, so zerfliefst sie in dem Ammoniakgase *schnell* zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird diese *schnell* verdampft, z. B. in dünner Lage auf

Digitized by Google

einer Glastafel im luftleeren Raume oder selbst auch an der Luft, so hinterbleibt das catechusaure Ammoniak als eine farblose, durchsichtige, gummiartige, durchaus amorphe Masse. Erfolgt die Verdampfung aber langsam an der Luft oder in lufthaltigem Ammoniakgas, so wird die Flüssigkeit roth und braunroth und hinterläfst als festen Rückstand eine dunkelbraunrothe, durchsichtige und hygroscopische Substanz, welche vielleicht japonsaures Ammoniak ist. — Sättigt man die concentrirte, aber nur noch lauwarme wässrige Lösung der Catechusäure genau mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit beim Stehen an der Luft allmälig ziemlich stark braunroth, setzt aber zugleich Catechusäure in Nadeln ab. Hieraus folgt, dafs nur eine basische Verbindung mit Ammoniak existiren kann. — Die trockene Säure wird sehr leicht und reichlich und *ohne* Färbung der Flüssigkeit von concentrirtem Ammoniak, welches im Ueberschufs hinzugefügt worden, aufgelöst. Starke Salzsäure fällt aus dieser Auflösung, besonders wenn sie umgerührt wird, allmälig die Catechusäure in krystallinischer Form und von weifser Farbe. Bleibt die ammoniakalische Auflösung der Luft ausgesetzt, so färbt sie sich nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit gelb, später gelbbraun, und nun gibt sie auf Zusatz von Salzsäure einen starken, flockigen, gelbbraunen Niederschlag, welcher wahrscheinlich Ulminsäure ist oder auch Japonsäure.

Catechusaures Kali. Von ätzendem Kali wird die Catechusäure farblos aufgelöst und durch Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure wieder niedergeschlagen. Ein Ueberschufs der Salzsäure löst die gefällte Catechusäure aber gröfstentheils wieder auf. Bleibt die farblose alkalische Auflösung der Luft ausgesetzt, so wird sie roth und zuletzt schwarz, und Salzsäure schlägt alsdann schwarze Flocken daraus nieder, welche man für *Japonsäure* hält. — Wenn man kohlen-

Digitized by Google

saures Kali zur Auflösung der Catechusäure anwendet, so soll die an der Luft sich färbende Auflösung nur *Rubinsäure* enthalten.

Catechusaures Natron. Vermischt man die mit Wasser zu einem Brei angerührte Catechusäure mit Aetznatron bis zur stark alkalischen Reaction, so entsteht keine klare Auflösung. Trocknet man das Gemisch im luftleeren Raume über Schwefelsäure ein, so hinterbleibt eine gelbliche, rissige, gummiähnliche Masse, in welcher sich die überflüssige Catechusäure mit weifser Farbe ausgesondert befindet. — Wendet man eine gröfsere Menge von Aetznatron an, so löst sich die Säure in der Kälte farblos auf und kann durch Salzsäure wieder gefällt werden. Beim Stehen an der Luft wird die alkalische Auflösung sehr bald gelb und gelbbraun. Sie bleibt dann beim Vermischen mit überschüssiger Salzsäure klar und färbt sich nur grünlich-gelb; erst nach längerer Zeit setzen sich einige wenige graubraune Flocken daraus ab. Verdunstet die alkalische Auflösung auf einer Glastafel an der Luft, so hinterbleibt ein rothbrauner, amorpher Rückstand. — Die warme gesättigte Lösung der Catechusäure im Wasser nimmt schon von sehr wenig Natron eine alkalische Reaction an. Wird die farblose Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet, so hinterbleibt ein schwach gelblicher, gummiähnlicher Rückstand, in welchem sich freie Catechusäure auskrystallisirt befindet. Letztere bleibt beim Auffassen von kaltem Wasser zurück, während sich das alkalisch reagirende catechusaure Natron auflöst.

Die wässrige Lösung der Catechusäure und zwar die in mäfsiger Wärme gesättigte und dann nicht ganz bis zu mittlerer Lufttemperatur erkaltete Lösung verhält sich gegen Reagentien sehr ausgezeichnet, jedoch in mancher Hinsicht der Gallussäure und Eichengerbsäure, so wie auch der Huminsäure analog. Sie wird:

Digitized by Google

a) Durch Barytwasser nicht getrübt, aber die farblose Flüssigkeit färbt sich schnell gelb und giebt späterhin einen braunen Niederschlag.

b) Kalkwasser verhält sich gegen dieselbe ganz ebenso.

c) Chlorcalcium giebt damit keine Trübung.

d) Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt damit einen weifsen, flockigen Niederschlag, der in Wasser auflöslich ist. Auch im Uebermafs des Fällungsmittels ist derselbe auflöslich; beim Stehen der Auflösung bildet sich aber ein bräunlicher Niederschlag.

e) Basisches essigsaures Bleioxyd bringt einen starken, weifsen Niederschlag hervor, der sich in Essigsäure leicht und farblos auflöst. Im Uebermafs des Fällungsmittels und in Wasser ist er unauflöslich, färbt sich aber beim Stehen langsam gelb und späterhin auch braunroth.

f) Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt allmählig einen gelblich-grauen Niederschlag, worin reducirtes Quecksilber enthalten ist. Von Salpetersäure wird er langsam aufgelöst mit rother Färbung der Flüssigkeit.

g) Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt einen copiösen, flockigen Niederschlag von weifser, in's Röthliche geneigter Farbe. Von einem Uebermafs des Fällungsmittels und von Wasser wird er nicht aufgelöst. Essigsäure dagegen giebt damit eine gelbliche Auflösung, aus welcher Salzsaure oder Chlornatrium ziemlich viel Quecksilberchlorür niederschlagen.

h) Quecksilberchlorid macht die Auflösung weifs opalisirend. Auf Zusatz von Salzsäure oder Chlornatrium wird die Flüssigkeit aber völlig klar.

i) Salpetersaures Silberoxyd wird beim Vermischen mit einer nur mäfsig starken Auflösung der Catechusäure sogleich mit schwarzer Farbe zu Silber reducirt. Ist die Auflösung der Säure aber verdünnt, so erfolgt, wenn man keine Wärme

Digitized by Google

anwendet, die Reduction nur *langsam*; das reducirte Metall erscheint grau und überzieht das Probirglas als eine glänzende Decke. — Die Flüssigkeit färbt sich immer *gelblich*.

k) Goldchlorid wird, selbst bei starker Verdünnung, in der Kälte schon zu Gold mit braunrother Farbe reducirt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei roth, verliert aber später diese Farbe und wird farblos.

l) Zweifach chromsaures Kali giebt mit Catechusäure und mit catechusauren Alkalien eine gelbe Flüssigkeit und dann bald einen starken gelbbraunen Niederschlag, welcher sich weder in Kali, noch in Salzsäure auflöst, selbst wenn man die Flüssigkeit eine Zeit lang kocht.

m) Eine mäfsig starke, klare Leimlösung aus Hausenblase wird durch die wässrige Lösung der Catechusäure *nicht* getrübt. Bleibt die Flüssigkeit aber längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich gelb und fängt dann an, trübe zu werden. Ebenso, wenn man eine durch Aufbewahren braungelb gewordene Lösung der Catechusäure anwendet, oder noch mehr, wenn man die durch Verdampfen ihrer farblosen Auflösung bis zur Trockene und durch Wiederauflösen im Wasser veränderte Catechusäure benutzt, wird der Leim *sogleich in ziemlich starken*, grauweifsen Flocken gefällt. Diese Fällung wird verursacht durch die aus der Catechusäure entstandene Huminsäure (oder vielleicht Ulminsäure), wie ich bei nächster Gelegenheit weiter beweisen werde.

Die wässrige Auflösung der catechusauren Alkalien von mittlerer Concentration, welche man mit einem kleinen Ueberschufs von Catechusäure digerirt hat, zeigt folgendes Verhalten gegen die gewöhnlichen Fällungsmittel:

1) Chlorbarium bringt keine Trübung darin hervor. Setzt man Ammoniak hinzu, so wird die Flüssigkeit gelb

Digitized by Google

gefärbt und giebt erst nach längerem Stehen einen braunrothen Niederschlag.

2) Chlorcalcium verhält sich ebenso, nur ist der braunrothe Niederschlag stärker.

3) Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt einen copiösen, flockigen, weifsen Niederschlag, der sich im Wasser und im Uebermafs des Füllungsmittels wieder auflöst. Aus der Auflösung fallen bei längerem Stehen graubraune Flocken nieder.

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt einen grauen bis gelblich-grauen Niederschlag, worin sich reducirtes Quecksilber befindet. Der Niederschlag verschwindet langsam in hinzugefügter Salpetersäure, wobei sich die Flüssigkeit röthet.

5) Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen reichlichen, weifsen, in's Röthliche geneigten Niederschlag, der sich im Uebermafs und im Wasser nicht auflöst. Essigsäure löst ihn dagegen auf, auch Salzsäure oder Chlornatrium, wobei sich aber eine grofse Menge von Quecksilberchlorür abscheidet.

6) Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Silber, welcher daher unauflöslich ist in Ammoniak und in verdünnter kalter Salpetersäure. Beim Erhitzen mit Salpetersäure löst er sich aber auf mit rother Färbung der Flüssigkeit.

7) Schwefelsaures Kupferoxyd trübt die Auflösung nicht, färbt sie aber schön grün. Bei längerem Stehen bildet sich ein geringer, grünlich-brauner Niederschlag, der *sogleich* entsteht, wenn das catechusaure Alkali im Ueberschufs vorhanden ist.

8) Schwefelsaures Zinkoxyd verändert die Auflösung nicht.

9) Zinnchlorür giebt mit Catechusäure keine Fällung, mit catechusaurem Natron aber einen weifsen, im Uebermafs des Zinnchlorürs auflöslichen Niederschlag.

10) Wässrige Gypslösung erleidet durch catechusaures Natron keine Trübung, auch nicht, wenn noch Ammoniak

Digitized by Google

hinzugefügt wird. Bei längerm Stehen an der Luft färbt sich jedoch die Flüssigkeit, und es bildet sich ein geringer rothbrauner Niederschlag.

11) Die Eisensalze verhalten sich gegen die Catechusäure selbst zum Theil anders, als gegen die catechusauren Alkalien, und anders, wenn in der Flüssigkeit eine Mineralsäure enthalten ist, oder eine schwächere, organische Säure, namentlich Essigsäure, und endlich anders, ob ein Uebermafs der Eisensalze, oder ein Uebermafs der Catechusäure oder catechusauren Alkalien zugegen ist. Diese Reactionen entsprechen dann der Gallussäure und Eichengerbsäure und gröfstentheils auch denen der Huminsäure. Wichtig zu beachten ist dabei der Umstand, dafs die Eisenoxydsalze immer zu Eisenoxydulsalzen desoxydirt werden und zwar auf Kosten der organischen Säuren, deren unverändert gebliebener Rest mit dem entstandenen Eisenoxydoxydul die stark gefärbten Verbindungen hervorbringt. Ist nun das Eisenoxydsalz in grofser Menge vorhanden, so wird die organische Säure *vollkommen* zerstört, wie dieses aus den folgenden Reactionen der Catechusäure erhellen wird.

a. Neutrales schwefelsaures Eisenoxydul gibt mit *Catechusäure* eine farblose, klare Flüssigkeit, welche erst nach längerem Verweilen an der Luft *blaugrünlich* gefärbt und noch später trübe wird. Versetzt man aber die farblose Flüssigkeit mit essigsaurem Natron, so entsteht *sogleich* eine violettblaue Färbung bis *blauschwarzer* Niederschlag, welcher sich in Essigsäure *sehr leicht* auflöst, und zwar mit blaugrünlicher Färbung der Flüssigkeit, oder ohne alle Färbung, wenn nämlich eine grofse Menge von Essigsäure hinzugefügt wurde. — Mit *catechusauren Alkalien* aber gibt der Eisenvitriol *sogleich* einen schwarzen bis violettblauen Niederschlag, der sich ebenfalls in Essigsäure sehr leicht auflöst mit grüner Farbe oder ganz farblos.

Digitized by

Auch im Uebermafs des Eisenvitriols ist der schwarze Niederschlag auflöslich und zwar mit grünlich-blauer Farbe die in eine bleibende dunkelgrüne Farbe übergeht Fügt man aber dieser Auflösung essigsaures Natron hinzu, so entsteht sogleich ein violettblauer bis röthlich-blauschwarzer, in Essigsäure leicht auflöslicher Niederschlag.

b. Neutrales Eisenchlorid, im *Ueberschufs* angewendet, färbt die wässrige Lösung der Catechusäure *intensiv grün*, die Färbung verschwindet aber sogleich wieder vollkommen und die Flüssigkeit, in welcher sich Eisenchlorür neben Eisenchlorid befindet, setzt allmählig einen starken, braunen Niederschlag ab. Derselbe Niederschlag setzt sich ab, wenn man essigsaures Natron hinzugefügt hatte, woraus hervorgeht, dafs die Catechusäure vollständig zersetzt und wahrscheinlich in Huminsäure verwandelt worden. — Hingegen, wenn ein *Ueberschufs* der Catechusäure vorhanden ist, so wird die Flüssigkeit zwar auch intensiv grün, aber nach längerem Stehen wird sie fast farblos und zuweilen trübt sie sich auch graugrün. In der Flüssigkeit ist aber nunmehr nur Eisenchlorür oder nur noch eine Spur Chlorid enthalten. Versetzt man sie daher mit essigsaurem Natron, so entsteht sogleich ein permanenter, violett- oder blauschwarzer Niederschlag, der sich leichter absondert, wenn man Chlornatrium hinzufügt und der von Essigsäure ziemlich leicht mit schmutziggrüner Farbe aufgelöst wird.

c. Essigsaures Eisenoxyd gibt, wenn es im Ueberschufs angewendet wird, mit einer Lösung der Catechusäure eine braun gefärbte, auf Zusatz von essigsaurem Natron unveränderlich bleibende Flüssigkeit, die erst beim Stehen geringe braune Flocken (höchst wahrscheinlich von huminsaurem Eisenoxyd) absetzt. — Ein Ueberschufs der Catechusäure aber macht, dafs die mit dem essigsauren Eisenoxyd vermischte Flüssigkeit ihre intensiv grüne Farbe länger

Digitized by Google

behält, aber später einen grünlich-grauen Niederschlag absetzt, dessen Bildung leicht erklärlich ist. Vermischt man aber die grüne Flüssigkeit mit essigsaurem Natron, so entsteht sogleich ein unveränderlicher schwarzer Niederschlag, der sich nach Zusatz von Chlornatrium bald absondert.

Erst bei einer Vergleichung dieser Reactionen mit denen der Gallussäure und Eichengerbsäure, wie ich sie in der oben erwähnten Schrift mitgetheilt habe, wird man die Gründe vollständig übersehen können, welche mich bewogen, die Charakteristik der Catechusäure, obwohl sie noch in manchen Stücken lückenhaft geblieben ist, so aufzufassen, wie ich sie hier mitgetheilt habe.

Ueber Catechin;

von *Constantin Zwenger.*

Die Methode, die ich bei der öfteren Bereitung von Catechin mit Vortheil angewandt habe, ist gleichsam eine Vereinigung der Dahlström'schen und Svanberg'schen und besteht in Folgendem:

Sehr fein gepulvertes Catechu bringt man auf einen Trichter und läfst ununterbrochen so lange Wasser hindurch laufen, bis das abfliefsende Wasser nur noch schwach sauer reagirt und wenig gefärbt erscheint. Im Anfang ist es jedoch nothwendig, das Catechu im Filtrum selbst mitunter umzurühren, weil sich sonst Ballen bilden, die im Inneren nicht vom Wasser benetzt werden. Das so ausgewaschene Catechu löst man in kochendem Alkohol und filtrirt, dampft sodann das Filtrat auf ohngefähr $\frac{1}{3}$ des früheren Volumens ein, worauf die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem

Digitized by Google

gelbbraunen Brei erstarrt. Den Weingeist abzudestilliren, ist nicht rathsam, weil die Masse so stöfst, dafs die Destillation mit der gröfsten Schwierigkeit verbunden ist. Der gelbbraune Brei wird stark zwischen Leinwand gepreſst, in kochendem Wasser gelöst und filtrirt, woraus das Catechin beim Erkalten schon ziemlich weifs sich niederschlägt; man filtrirt es ab, löst es wiederum in kochendem Wasser und fällt es daraus mit essigsaurem Bleioxyd, man erhält einen schwach gelb gefärbten Niederschlag von Catechin-Bleioxyd, der schnell und gut ausgewaschen in einem Kolben mit dem dreifachen Volumen Wasser übergossen und bei einer Temperatur von 60 — 80° C. durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Noch warm filtrirt, setzt sich daraus das Catechin vollkommen weifs ab, man filtrirt und löst es abermals in kochendem Wasser, erhitzt es einige Zeit damit, um allen Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt, preſst sodann das aus dieser Lösung sich abscheidende Catechin zwischen Fliefspapier stark aus und trocknet es nun entweder über Schwefelsäure im luftleeren Raume oder auch, nachdem man durch Einwickeln in Filtern den Luftwechsel einigermafsen gehindert hat, im Wasserbade.

Das so dargestellte Catechin bildet vollkommen weifse, schwach seidenglänzende blättrige Stücke, ohne eine Spur von Krystallisation; jedoch kann es auch krystallisirt erhalten werden, wenn man eine geringe Menge einer heifs gesättigten Auflösung des Catechins in Alkohol oder Wasser langsam erkalten läfst, man erhält dann zuweilen Büschel ganz feiner an beiden Enden zugespitzter Nadeln.

Es schmilzt bei 217° C., entwickelt bei höherer Temperatur, unter sehr starkem Aufblähen, entzündliche Dämpfe von eigenthümlich durchdringendem Geruch, den Manche mit verbranntem Horn vergleichen, und hinterläfst eine voluminöse glänzende Kohle, die sehr schwer aber ohne Rück-

Digitized by Google

stand verbrennt. Catechin schmeckt bitter, etwas adstringirend, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich, in kochendem Wasser und Alkohol löst es sich mit grofser Leichtigkeit, beim Erkalten fällt es gröfstentheils daraus wieder nieder, in Aether ist es schwerer löslich.

Die Auflösungen sind farblos und reagiren nicht auf Lakmuspapier.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Catechin unter theilweiser Zersetzung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, Wasser schlägt es daraus röthlich-braun gefärbt wieder nieder, von verdünnter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen ohne irgend eine Veränderung aufgelöst.

Salzsäure löst es beim Erwärmen auf, beim Erkalten setzt es sich daraus wieder unverändert ab.

Salpetersäure zersetzt es sehr langsam und löst es nach und nach, unter Entwickelung von salpetriger Säure, zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf.

Von Essigsäure wird es mit grofser Leichtigkeit gelöst; dampft man diese Lösung ein, so erhält man eine etwas gelblich gefärbte Masse, die die Essigsäure mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält, beim Schmelzen jedoch entweicht sie vollkommen.

Bringt man Catechin mit wässrigen Alkalien unter Zutritt von Luft in Berührung, so fängt es alsbald an, sich unter Absorption von Sauerstoff zu zersetzen, es färbt sich roth, dann schwarz. Svanberg hat die Veränderung studirt die es dabei erfährt; es bildet sich nach ihm eine eigenthümliche Säure, die er *Japonsäure* nennt und nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

$$C_{12}\ H_8\ O_4 + aq.$$

Trockenes Ammoniakgas wird von Catechin, ohne eine äufsere Veränderung zu erleiden, augenblicklich absorbirt, diese Verbindung hat jedoch keinen Bestand: unter der Luft-

Digitized by Google

pumpe sowohl wie beim Schmelzen verliert es alles Ammoniak.

Catechin treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien nicht aus, selbst nicht beim Kochen, es wird jedoch verändert, färbt sich roth und trocknet beim Verdunsten, ohne Mithülfe von Wärme, zu einer unkrystallinischen Masse ein; Svanberg hat ebenfalls gefunden, dafs sich dabei eine neue Säure bildet, die er *Rubinsäure* nennt, weil sie die Eigenschaft besitzt, die Erd- und Metallsalze mit rother Farbe zu fällen; nach der Analyse des Silbersalzes besteht sie aus:

$$C_{18}\ H_{12}\ O_9.$$

Wendet man jedoch beim Abdunsten Wärme an, so schwärzt sich die Auflösung allmählig und man erhält statt rubinsaurem, japonsaures Kali.

Catechin ist ohne Reaction auf essigsauren Kalk und Baryt.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen voluminösen weifsen Niederschlag.

Mit essigsaurem Kupferoxyd färbt es sich augenblicklich braun, worauf sich bald ein schwarzbrauner Niederschlag absetzt.

Mit Eisenchlorid erhält man eine stark dunkelgrüne Färbung; nach und nach bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag.

Mit verdünntem Eisenchlorid erhält man eine intensiv grüne Färbung, nach längerem Stehen jedoch entfärbt sich die Flüssigkeit und es bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag.

Die Reaction des Catechins auf Eisenoxydsalze ist so empfindlich, dafs sie das Kaliumeisencyanür noch um etwas übertrifft.

Schwefelsaures Eisenoxydul zeigt im Anfang gar keine

Digitized by Google

Reaction, später jedoch färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt zuletzt einen schwarzen Niederschlag ab.

Salpetersaures Silberoxyd zeigt sogleich keine Reaction, allmählig bildet sich jedoch ein brauner Niederschlag mit theilweis reducirtem Silber; ist die Auflösung warm, so tritt diese Reaction augenblicklich ein.

Mit Goldchlorid erhält man eine dunkelrothe Färbung, worauf sich bald ein brauner Niederschlag absetzt.

Platinchlorid zeigt im Anfang keine Reaction, nach kurzer Zeit bildet sich jedoch ein weifsgelber Niederschlag.

Leimsolution wird nicht gefällt.

Die Verbindungen des Catechins mit Basen haben keinen Bestand, sie zersetzen sich alsbald in Berührung mit der Luft; ich habe mir vielfach Mühe gegeben, Catechin-Bleioxyd unzersetzt zu erhalten, was mir niemals vollkommen gelungen ist, einige Analysen, die ich mit dieser Verbindung anstellte, gaben mir ein so wenig übereinstimmendes Resultat, dafs ich es unnütz finde, sie hier anzuführen.

Svanberg hat das Catechin analysirt, er fand das über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknete Catechin, mit Kupferoxyd verbrannt, zusammengesetzt in 100 Th. aus:

62,53 Kohlenstoff
4,72 Wasserstoff
32,75 Sauerstoff

100,00.

Er berechnete daraus folgende Formel:

			in 100 Theilen:
15 At.	Kohlenstoff	1146,60 —	62,94
12 „	Wasserstoff	74,87 —	4,11
6 „	Sauerstoff	600,00 —	32,95
		1821,47 —	100,00.

Ich habe ebenfalls das bei 100° C. getrocknete Ca-

Digitized by

techin mit chromsaurem Bleioxyd nach Liebig's Methode verbrannt.

0,429 Catechin gaben 0,923 Kohlensäure und 0,1856 Wasser.

0,426 Catechin gaben 0,915 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

0,435 Catechin gaben 0,936 Kohlensäure und 0,2066 Wasser.

Diese Resultate auf 100 berechnet geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	59,489 —	59,388 —	59,495
Wasserstoff . .	4,806 —	5,111 —	5,276
Sauerstoff . . .	35,705 —	35,501 —	35,229
	100,000 —	100,000 —	100,000.

Diefs entspricht folgender Formel:

		in 100 Theilen.
20 At. Kohlenstoff	1528,80 —	59,870
20 „ Wasserstoff	124,79 —	4,886
9 „ Sauerstoff	900,00 —	35,244
	2553,59 —	100,000.

Schmilzt man vorsichtig Catechin — was am besten dadurch geschieht, dafs man fein gepulvertes Catechin dünn auf eine Glasplatte streut und dieselbe bis zur betreffenden Temperatur erhitzt, weil sonst, da der Schmelz- und Zersetzungspunkt nicht weit von einander liegen, die unteren Theile zersetzt werden, während die oberen kaum schmelzen — so entweicht Wasser und man erhält eine halbdurchsichtige, etwas gelblich gefärbte, spröde Masse, die, mit Wasser übergossen, nach kurzer Zeit mit demselben sich vereinigt und wieder das vollkommen weifse, voluminöse Hydrat bildet.

Das geschmolzene Catechin wurde ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

Digitized by Google

0,428 geschmolzenes Catechin gaben 0,960 Kohlensäure und 0,1765 Wasser.

0,3805 geschmolzenes Catechin gaben 0,744 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

0,449 geschmolzenes Catechin gaben 1,013 Kohlensäure und 0,1934 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,021 —	62,242 —	62,383
Wasserstoff	4,841 —	4,874 —	4,785
Sauerstoff	33,138 —	32,884 —	32,832
	100,000 —	100,000 —	100,000.

Dieses entspricht folgender Formel:

		in 100 Theilen.
20 At. Kohlenstoff . . .	1528,80 —	62,627
18 „ Wasserstoff . . .	112,31 —	4,600
8 „ Sauerstoff	800,00 —	32,773
	2441,11 —	100,000.

Catechin verliert mithin beim Schmelzen 1 At. Wasser.

Dieser Wasserverlust wurde auch auf direktem Wege bestimmt.

0,377 bei 100° C. getrocknetes Catechin verloren beim Schmelzen 0,0160 Wasser.

0,323 bei 100° C. getrocknetes Catechin verloren beim Schmelzen 0,0145 Wasser.

			in 100 Theilen.	
		Theorie.	I.	II.
$C_{20}\ H_{18}\ O_8$ =	2441,11 —	95,595 —	95,756 —	95,511
$H_4\ O$ =	112,48 —	4,405 —	4,244 —	4,489
	2553,59 —	100,000 —	100,000 —	100,000.

Das bei 100° C. getrocknete Catechin ist demnach zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{20}\ H_{18}\ O_8 + aq.$$

Digitized by Google

Das geschmolzene Catechin hat ein Atom Wasser verloren und besteht mithin aus:

$$C_{20}\ H_{14}\ O_8.$$

Die Analyse des Catechins sowohl als auch einige Reactionen desselben, die Svanberg beschreibt, stimmen mit den meinigen nicht überein, so z. B. soll nach ihm essigsaurer Kalk durch Catechin gefällt werden, was nach meinen Versuchen nicht der Fall ist, selbst nicht einmal beim Zusatz von Ammoniak; es wäre daher möglich, da es so viele Catechusorten giebt, dafs wir zwar ähnliche — das geschmolzene Catechin hat beinahe dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Catechin von Svanberg — aber doch wesentlich verschiedene Körper untersucht hätten.

Alle in dieser Abhandlung angeführten Versuche wurden mit Catechu vorgenommen, welches aus *Uncaria sive Nauclea gambir* gewonnen wird; es kommt diese Sorte im Handel gewöhnlich in viereckigen Stücken von gelbbrauner, im Inneren hellgelben Farbe, vor.

Brenzcatechin.

Wird Catechin in einer Retorte, deren Hals in eine Vorlage mündet, die mit kaltem Wasser umgeben ist, rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser und es entwickeln sich schwere weifse Dämpfe, nebst Gasen, die gröfstentheils aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehen, und eine mehr oder weniger braun gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage. In dieser Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Substanz enthalten, die ich *Brenzcatechin* nennen will, hauptsächlich verunreinigt durch ein empyreumatisches Oel, das Berzelius mit dem Namen „*brenzliches Oel*“ bezeichnet.

Da das Catechin beim Erhitzen sich sehr bläht, so darf man kaum mehr als ¼ des Volumens der Retorte anfüllen, weil sonst das Uebersteigen kaum zu vermeiden seyn wird.

Digitized by Google

Im Anfang der Destillation geht weniger Brenzcatechin und mehr fremde Stoffe über, zuletzt aber, wenn man die Temperatur steigert, erhält man das Brenzcatechin in ziemlich concentrirtem Zustande. In der Retorte selbst bleibt eine blasige metallglänzende Kohle zurück.

Das Destillat dampft man bei einer Temperatur von ohngefähr 25 — 30° C. so lange ein, bis sich an der Oberfläche Krystallbildungen zeigen; beim Erkalten erstarrt dann gewöhnlich das Ganze zu einer schwarzbraunen Krystallmasse. Beim Abdampfen selbst wird die Flüssigkeit immer dunkler, indem das brenzliche Oel sich gröfstentheils durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in ein schwarzes Harz verwandelt, das durch Abfiltriren entfernt werden mufs. Die schwarze Krystallmasse wird durch Sublimation gereinigt; am besten geschieht diefs, da man es meistens doch mit kleineren Mengen zu thun hat, in einer kleinen Porzellanschale, die man mit einem passenden Uhrglas oder auch Trichter bedeckt, wo dann durch Zu und Abführen einer Spirituslampe die Hitze gehörig regulirt werden kann; die ersten Parthien enthalten gewöhnlich noch viel flüssige Bestandtheile, woraus man das Brenzcatechin durch Verdunsten wieder gewinnt. Die Sublimation wird so oft wiederholt, bis das Sublimat sich nicht mehr, bei längerem Berühren mit der Luft, färbt; nach vier- bis fünfmaligem Sublimiren erhält man es gewöhnlich rein. Aus Catechin jedoch Brenzcatechin darstellen zu wollen, würde zu umständlich seyn, weil die Menge des Brenzcatechins zur Masse des angewandten Catechins sehr gering ist; man erreicht vollkommen denselben Zweck, wenn man statt Catechin, Catechu selbst der trockenen Destillation unterwirft.

Das Brenzcatechin sublimirt gewöhnlich in breiten, stark glänzenden, weifsen Blättchen, die im Aeufsern viel Aehnlichkeit mit Benzoesäure haben, zuweilen jedoch erhielt man,

Digitized by Google

namentlich im Anfang der Sublimation, kleine Krystalle, die ein rhomboidales Prisma darstellten, wo die Endflächen nicht bestimmt werden konnten. Es besitzt einen scharf-bittern und brennenden Geschmack, einen schwach brenzlichen Geruch, schmilzt bei 26° Cel., sublimirt aber schon bedeutend früher, brennt mit einer glänzenden Flamme, der Dampf hat etwas stechendes und reizt zum Husten. Bei der Sublimation wird es theilweise zersetzt und hinterläfst einen geringen schwarzen Rückstand.

Brenzcatechin löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, beim Verdunsten dieser Auflösungen erhält man nur krystallinische Schichten und keine deutlich ausgebildete Krystalle. Die wässerige Auflösung färbt sich nach und nach an der Luft röthlich und kann nicht ohne theilweise Zersetzung abgedampft werden.

Die Auflösungen von vollkommen reinem Brenzcatechin reagiren nicht auf Lacmuspapier.

Schwefelsäure und Salzsäure lösen Brenzcatechin auf, Wasser schlägt es daraus nicht wieder nieder. Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen.

Mit wässrigen Alkalien in Berührung gebracht, zersetzt es sich augenblicklich, es wird weingelb, später dunkler, mit einem deutlichen Stich in's Grüne gefärbt, was besonders hervortritt, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, zuletzt erscheint es vollkommen schwarz.

Wird Brenzcatechin in einer Glasröhre über Quecksilber mit trockenem Ammoniakgas in Berührung gebracht, so wird es schnell absorbirt; diese Verbindung hat jedoch ebensowenig Bestand, wie die des Ammoniaks mit Catechin.

Die Kohlensäure wird aus kohlensauren Alkalien durch Brenzcatechin nicht ausgetrieben, es zersetzt sich aber eben

Digitized by Google

so leicht damit und in derselben Art, wie mit wässrigen Alkalien.

Essigsaurer Kalk und Baryt zeigen keine Reactionen.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen weifsen voluminösen Niederschlag.

Essigsaures Kupferoxyd bringt augenblicklich eine braune Färbung hervor, später setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag ab.

Eisenchlorid giebt concentrirt einen schwarzen Niederschlag, verdünnt jedoch erhält man eine intensiv grüne Färbung, die nach einigem Stehen immer dunkler wird und zuletzt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag absetzt; die Reaction des Brenzcatechins auf Eisenoxydsalze ist eben so scharf, wie die des Catechins, übertrifft mithin das Kaliumeisencyanür.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt concentrirt eine dunkelgrüne Färbung, nach längerem Stehen bildet sich ein dunkler Niederschlag, verdünnt erhält man im Anfang keine Reaction, nach einiger Zeit jedoch färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt zuletzt ebenfalls einen dunkeln Niederschlag ab.

Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen grünlichen Niederschlag, nebst theilweise reducirtem Silber.

Durch Goldchlorid wird augenblicklich ein dunkelbrauner Niederschlag hervorgebracht. Platinchlorid zeigt im Anfang keine Reaction, nach einiger Zeit jedoch wird die Flüssigkeit grün und später bildet sich ein grünbläulicher Niederschlag, der augenblicklich entsteht, wenn die Lösung erwärmt war.

Leimsolution wird nicht gefällt.

Das Brenzcatechin wurde mit Kupferoxyd verbrannt, da man es aber weder warm mit Kupferoxyd mischen, noch warm die Mischung ohne Verlust auspumpen konnte, weil

Digitized by Google

es bei niederer Temperatur schon sublimirt, so wurde das glühende Kupferoxyd unmittelbar in die Verbrennungsröhre gebracht und die Substanz sodann vermittelst eines in eine Schraube gezogenen Drahtes, mit dem erkaltetem Kupferoxyd gemischt, wo dann auch immer die Verbrennung gut und leicht von Statten ging.

0,311 sublimirtes Brenzcatechin gaben 0,738 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

0,3435 sublimirtes Brenzcatechin gaben 0,810 Kohlensäure und 0,168 Wasser.

0,309 Brenzcatechin gaben 0,736 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . . .	65,614	—	65,200	—	65,836
Wasserstoff . . .	5,680	—	5,433	—	5,681
Sauerstoff . . .	28,706	—	29,367	—	28,483
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Dieses entspricht folgender Formel:

		in 100 Theilen.
6 At. Kohlenstoff	458,640	— 65,889
6 „ Wasserstoff	37,438	— 5,378
2 „ Sauerstoff	200,000	— 28,733
	696,078	— 100,000.

Schmilzt man Brenzcatechin, so ist eine theilweise Zersetzung nicht zu vermeiden, man erhält dann eine etwas gelblich gefärbte Krystallmasse, die bei der Analyse einen geringen Ueberschufs an Kohlenstoff giebt.

0,537 geschmolzenes Brenzcatechin gaben 1,289 Kohlensäure und 0,2715 Wasser.

0,393 geschmolzenes Brenzcatechin gaben 0,942 Kohlensäure und 0,1985 Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen:

Digitized by

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	66,362	—	66,274
Wasserstoff	5,616	—	5,612
Sauerstoff	28,022	—	28,114
	100,000	—	100,000.

Bringt man zu neutralem essigsaurem Bleioxyd Brenzcatechin, so erhält man, wie schon oben angeführt ist, einen weifsen voluminösen Niederschlag von Brenzcatechinbleioxyd, bei 100° Cel. getrocknet, ist er wasserfrei, verändert sich an der Luft nicht, ist im Wasser kaum, hingegen in Essigsäure sehr leicht löslich.

0,420 bei 100° Cel. getrocknetes Brenzcatechinbleioxyd hinterliefsen nach dem Glühen 0,211 Bleioxyd und 0,077 reines Blei.

0,591 Brenzcatechinbleioxyd gaben nach dem Glühen 0,1693 Bleioxyd und 0,227 metallisches Blei.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Bleioxyd	69,987	—	70,022
Brenzcatechin	30,013	—	29,978
	100,000	—	100,000.

0,5305 Brenzcatechinbleioxyd gaben ferner bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4455 Kohlensäure und 0,0645 Wasser.

0,4370 Brenzcatechinbleioxyd gaben 0,368 Kohlensäure und 0,053 Wasser.

Das Brenzcatechinbleioxyd ist demnach in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	I.		II.
Kohlenstoff	23,221	—	23,287
Wasserstoff	1,350	—	1,341
Sauerstoff	5,407	—	5,385
Bleioxyd	70,022	—	69,987
	100,000	—	100,000.

Digitized by Google

Diese Resultate entsprechen folgender Formel:

			in 100 Theilen.
6 At. Kohlenstoff . . .	458,64	—	23,183
4 „ Wasserstoff . . .	24,95	—	1,261
1 „ Sauerstoff . . .	100,00	—	5,056
1 „ Bleioxyd	1304,50	—	70,500
	1978,09	—	100,000.

Die Formel für das sublimirte Brenzcatechin ist demnach:

$$C_6\ H_4\ O + aq.$$

In seiner Verbindung mit Bleioxyd verliert es ein Atom Wasser und es bleibt mithin dafür:

$$C_6\ H_4\ O.$$

Betrachtet man die Zusammensetzung des Catechins im Vergleich zu der des Brenzcatechins, so könnte möglicherweise durch Abscheidung von zwei Atomen Kohlenoxyd und einem Atom Wasser drei Atome Brenzcatechin entstehen, wie folgende Formeln entwickeln:

$C_{20}\ H_{20}\ O_8$ = Catechin.
— $C_2\ \ O_2$ = 2 At. Kohlenoxyd.
— $H_2\ O$ = 1 At. Wasser.

$C_{18}\ H_{18}\ O_6 = 3\,(C_6\ H_6\ O_2)$ = 3 At. Brenzcatechin.

Bei der Sublimation von Brenzcatechin bleibt, wie schon oben erwähnt worden ist, selbst beim vorsichtigsten Erhitzen, ein geringer schwarzer Rückstand. Setzt man diesen Rückstand so lange einer Temperatur von 100° Cel. aus, bis keine Sublimation von Brenzcatechin mehr stattfindet, so erhält man eine Masse, woraus kochendes Wasser unter Zurücklassung eines brandharzähnlichen Körpers, eine eigenthümliche Substanz mit brauner Farbe auszieht; diese Auflösung eingedampft, hinterläßt einen schwarzbraunen Rückstand. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung ist

Digitized by Google

jedoch eine theilweise Zersetzung nicht zu vermeiden, es bildet sich immer ein Häutchen von schwarzer Farbe, das bei zunehmender Concentration sich vermehrt. Um den Körper rein zu erhalten, löst man ihn defshalb wieder in Alkohol — was gleich Anfangs nicht geschehen kann, weil die schwarze braunharzähnliche Masse, die vom Wasser abgeschieden wird, theilweise in Alkohol löslich ist — und dampft bei niederer Temperatur ein; als Rückstand bleibt ein gelber unkrystallisirter, in dünnen Schichten halbdurchsichtiger Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether mit schwachgelber Farbe löst und keine Reaction auf Lacmuspapier äufsert.

Mit wässrigen Alkalien in Berührung gebracht, erhält man augenblicklich eine schöne intensiv grüne Färbung, kohlensaures Kali und Natron haben dieselbe Reaction, Kohlensäure wird dabei nicht ausgetrieben, mit kohlensaurem Ammoniak und doppelt kohlensaurem Kali tritt dagegen keine Reaction ein, später jedoch werden sie ebenfalls grün.

Kocht man eine wässrige Auflösung dieses Körpers so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, und bringt dann auf den Boden des Gefäfses vermittelst eines Saughebers eine Auflösung von reinem oder kohlensaurem Kali, so erhält man keine oder eine sehr geringe grüne Färbung, die aber augenblicklich entsteht, sobald die Flüssigkeit geschüttelt wird; es scheint demnach, dafs die Luft bei dieser Färbung einen wesentlichen Einfluss habe.

Die grünen Färbungen verlieren jedoch bei längerem Stehen ihre Farbe und werden meistens gelb.

Setzt man zu den grün gefärbten Auflösungen irgend eine Säure, so schlägt sich ein brauner flockiger Körper daraus nieder.

Kalk- und Baryterde erzeugen grüne Niederschläge. Essigsaures Kali und Natron, essigsaurer Kalk und Baryt

Digitized by Google

zeigen keine Reaction, ebensowenig die andern Salze mit alkalischer Basis; beim längeren Stehen werden sie jedoch meistens ebenfalls grün.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen weifsen Niederschlag, der sich aber sehr schnell grün färbt.

Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne, beinahe schwarze Färbung; nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzer Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul zeigt im Anfang eine sehr geringe dunkle Trübung, allmählig setzt es einen schwarzen Niederschlag ab.

Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen braunen flockigen Niederschlag.

Setzt man die wäsarige Auflösung dieses Körpers längere Zeit in einem Gefäfs, was grofse Oberfläche bietet, der Luft aus, so färbt sie sich nach und nach grün, in einer Glasröhre über Quecksilber mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht, färbt sie sich gleichfalls grün, es wird dabei Sauerstoff absorbirt.

Läfst man diese grün gewordene Auflösung an der Luft verdunsten, so erhält man eine gelbgrünliche Masse, die sich in Wasser mit gelber, schwachgrünlicher Farbe löst, nicht auf Lacmuspapier reagirt und mit kohlensauren oder wäserigen Alkalien wieder intensiv grüne Färbungen hervorbringt.

Die Zersetzung des Brenzcatechins durch Alkalien und einige Salze, wobei grüne Färbungen entstehen, scheint auf der Bildung dieses Körpers zu beruhen.

Ich habe zu wenig von diesem Körper besessen, um die Elementaranalyse vornehmen zu können.

Betrachtet man die Reactionen der Grünsäure, die Runge beschreibt, mit denen dieses Körpers, so findet man

Digitized by Google

zwischen ihnen grofse Aehnlichkeit; ich habe mir vorgenommen, die näheren Beziehungen auszumitteln.

Das Catechin und seine verschiedenen Zersetzungsprodukte stehen unter sich in einem gewissen Zusammenhang, wie es folgende Formeln anschaulich machen:

$C_6 H_4 + O + aq. =$ Brenzcatechin.

$3 (C_6 H_4 + O + aq.) + C_2 H_2 O_3 =$ 1 At. Ameisensäure + 3 At. Brenzcatechin $= C_{20} H_{20} O_9 =$ Catechin.

$2 (C_6 H_4 + O) + O_2 = C_{12} H_8 O_4 =$ Japonsäure.

$3 (C_6 H_4 + O) + O_6 = C_{18} H_{12} O_9 =$ Rubinsäure.

Ueber die Zusammensetzung des Catechins;

von *Robert Hagen.*

Da über die Zusammensetzung des Catechins nach Zweifel obwalten, so wurden nachstehende Versuche angestellt dieselbe zu bestimmen.

Das zu den Analysen angewandte Catechin war aus dem Catechu von Bengalen nach folgender Methode dargestellt. Das feingepulverte Catechu wurde mit dem dreifachen seines Gewichts an kaltem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren 2—3 Tage lang mit demselben in Berührung gelassen, worauf der ungelöste Rückstand von der braunen, gerbsäurehaltigen Flüssigkeit durch Filtration geschieden, stark ausgepreſst und in kochendem Wasser gelöst wurde. Zu der Auflösung wurde so lange essigsaures Bleioxyd hinzugesetzt, als hiedurch noch ein gefärbter Niederschlag entstand, dieser abfiltrirt und hierauf das Catechin durch Bleiessig gefällt. Das so erhaltene Catechinbleioxyd wurde so rasch als möglich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch einen Strom von Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoff zersetzt; worauf das Catechin von dem Schwefelblei mit warmem Wasser, dessen Temperatur jedoch nie den Siedepunkt erreichen darf, getrennt wurde. Nach Tagesfrist hatte sich dasselbe vollkommen weifs aus der Auflösung abgeschieden, worauf es abfiltrirt, stark ausgepreſst und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das Verhalten des Catechins gegen Reagentien stimmte genau mit dem von Svanberg angegebenen überein. Die Resultate der Analyse weichen dagegen durchaus von den von Svanberg erhaltenen *) ab, welcher dasselbe in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	62,53
Wasserstoff	4,72
Sauerstoff	32,75
	100,00.

bestehend fand, wofür er die Formel $C_{15} H_{12} O_6$ entwickelt, die im Hundert verlangt:

Kohlenstoff	62,94
Wasserstoff	4,11
Sauerstoff	32,05
	100,00.

Von dem auf obenangeführte Weise angestellten und im luftleeren Raum getrockneten Catechin gaben:

I.	0,400	gaben	0,754	Kohlensäure	0,197	Wasser.
II.	0,3017	„	0,559	„	0,149	„
III.	0,299	„	0,5585	„	0,153	„
IV.	0,3925	„	0,7305	„	0,2005	„

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	52,122	51,229	51,645	51,459
Wasserstoff	5,472	5,485	5,685	5,676
Sauerstoff	42,406	43,286	42,670	42,865
	100,000	100,000	100,000	100,000

welche Resultate der Formel $C_{14} H_{18} O_9$ entsprechen:

*) Berzelius Lehrbuch der Chemie Bd. VI. S. 265.

Digitized by Google

			in 100 Th.
14 At. Kohlenstoff . .	1070,09	—	51,39
18 „ Wasserstoff . .	112,32	—	5,39
9 „ Sauerstoff . .	900,00	—	43,22
	2082,41	—	100,00.

Auf 100° erhitzt verliert das Catechin 2 Atome Wasser.

I. 0,330 bei 100° getrocknetes Catechin gaben 0,704 CO_2; 0,161 H_2O.

II. 0,2765 bei 100° getrocknetes Catechin gaben 0,5785 CO_2; 0,128 H_2O.

	I.	II.			
Kohlenstoff	57,424	57,806	14 C	1070,09	57,61
Wasserstoff	5,277	5,142	14 H	87,36	4,70
Sauerstoff	37,299	36,092	7 O	700,00	37,69
	100,000	100,000		1857,45	100,00.

Das Atomgewicht des Catechins konnte nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden, da die einzige Verbindung die dieser Körper eingeht, die mit Bleioxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum eine theilweise Zersetzung erleidet.

Das Catechinbleioxyd wird erhalten, durch Fällung einer Auflösung von Catechin mit Bleiessig, Auswaschen des erhaltenen Niederschlags mit kaltem Wasser und Trocknen im luftleeren Raum, wobei es jedoch stets seine weiße Farbe einbüßt.

I. 0.420 dieser Verbindung gaben 0,845 Kohlensäure und 0,073 Wasser.

0,326 dieser Verbindung gaben 0,2019 Bleioxyd.

II. 0,455 dieser Verbindung gaben 0,326 Kohlensäure und 0,071 Wasser.

0,320 dieser Verbindung gaben 0,2027 Bleioxyd.

Kohlenstoff . .	23,711	—	21,997
Wasserstoff . .	1,933	—	1,734
Sauerstoff . . .	13,400	—	14,082
Bleioxyd . . .	61,047	—	62,187
	100,000	—	100,000.

Digitized by Google

Was sich der Formel $C_{14} H_{12} O_6 + 2 PbO$ nähert.

			in 100 Th.
14 At.	Kohlenstoff . . .	1070,09 —	23,60
12 „	Wasserstoff . .	74,87 —	1,65
6 „	Sauerstoff . . .	600,00 —	13,23
2 „	Bleioxyd . . .	2789,00 —	61,52
		4533,96.	

Bemerkungen über das Arsenikwasserstoffgas;

von *Heinrich Rose.*

Man bedient sich, nicht nur um die Gegenwart des Arsenikwasserstoffgases zu erkennen, sondern auch um jede Spur desselben zu zerstören, einer Quecksilberchloridauflösung, in welcher dieses Gas einen gelben Niederschlag hervorbringt, der einen Stich ins Bräunliche hat, und sich dadurch von der Fällung unterscheidet, welche durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Quecksilberchloridauflösungen entsteht.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist ganz unbekannt: Stromeyer scheint der einzige gewesen zu seyn, welcher ihn untersucht hat. Nach ihm bildet das Arsenikwasserstoffgas mit einer Quecksilberchloridauflösung arsenige Säure und Quecksilberchlorür, und endlich ein Amalgam von Quecksilber und Arsenik.

Der Niederschlag zersetzt sich durch Aufbewahrung unter vielem Wasser; er wird schwarz, und besteht endlich aus bloßen Quecksilberkügelchen. Die über demselben stehende Flüssigkeit enthält Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure.

Diese Zersetzung ist vollkommen der ähnlich, welche durch Wasser in dem Niederschlage bewirkt wird, der in Quecksilberchloridauflösungen durch Phosphorwasserstoffgas

Digitized by Google

erzeugt wird, und der dadurch in Quecksilber, in phosphorige Säure und in Chlorwasserstoffsäure zerfällt. Es geschieht jedoch diese Zersetzung schneller, als es bei der durch Arsenikwasserstoffgas gebildeten Fällung der Fall ist.

Auch gegen verdünnte Salpetersäure verhalten sich beide Niederschläge ähnlich. Sie werden durch dieselbe bei sehr gelinder Erwärmung in Queksilberchlorür verwandelt, während das Arsenik oder der Phosphor in denselben durch die Säure oxydirt wird.

Die ähnliche Zersetzung beider Niederschläge durch Wasser und verdünnte Salpetersäure setzt auch eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung voraus, eine Vermuthung, welche sich durch die quantitative Analyse bestätigte, nach welcher der durch Arsenikwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösungen erzeugte Niederschlag nach der Formel $As_2 Hg_3 + 3 Hg Cl_2$ zusammengesetzt sich erwies.

Diese Fällung unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösung erzeugten dadurch, dafs jene wasserfrei ist, diese aber 3 Atome Wasser enthält. Dies ist der Grund, warum beide Niederschläge sich bei erhöhter Temperatur ganz verschieden verhalten. Der aus Phosphor- und Chlorquecksilber bestehende enthält so viel Wasser, dafs dadurch die ganze Menge des Chlors in Chlorwasserstoff, das bei der Erhitzung gasförmig entweicht, und der Phosphorgehalt in phosphorige Säure, welche durch die erhöhte Temperatur in Phosphorsäure sich zersetzt, verwandelt wird.

Die durch Arsenikwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösungen gebildete Fällung giebt hingegen durchs Erhitzen nichts Gasförmiges, wohl aber sublimirt sie vollständig, wobei sie in Quecksilberchlorür und in metallisches Arsenik zersetzt wird. Es sublimirt dabei eine kleine Menge einer gelbröthlichen Substanz, welche aus Quecksilber, Chlor und

Digitized by

Arsenik besteht, und vielleicht unzersetzte Substanz seyn kann. Bisweilen zeigt sich im Sublimat eine geringe Menge von Quecksilber.

Durch die Zusammensetzung des Niederschlages, welcher in Quecksilberchloridauflösungen durch Arsenikwasserstoffgas entsteht, so wie durch das Verhalten desselben gegen Wasser wird die Zusammensetzung jenes Gases, wie sie von Dumas und Soubeiran angegeben ist, vollkommen bestätigt.

Der Niederschlag, welcher durch *Antimonwasserstoffgas* in Quecksilberchloridauflösungen hervorgebracht wird, hat eine andere Zusammensetzung als der welcher durch Phosphor- und Arsenikwasserstoffgas in jener Auflösung sich erzeugt, woraus man auf eine Zusammensetzung des Antimonwasserstoffgases schliefsen kann, welche von der des Phosphor- und Arsenikwasserstoffgases abweicht.

Einwirkung des Chlors auf Chlorisatin und Bichlorisatin;

von *O. L. Erdmann.*

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

Chlorisatin und Bichlorisatin erleiden keine Veränderung, wenn sie, im Wasser gerührt, einer fortgesetzten Einwirkung des Chlors unterworfen werden. Werden sie aber in Alkohol gelöst und ein Chlorstrom durch die Lösung geleitet, so erfolgt eine Zersetzung, deren Produkte dieselben sind, man mag Chlorisatin oder Bichlorisatin anwenden. Nach vollendeter Einwirkung besteht die Flüssigkeit aus zwei Schichten; unten liegt eine zähe bräunliche Flüs-

Digitized by

sigkeit, die mit glänzenden Blättchen durchwebt ist, darüber steht eine hellgelbe Flüssigkeit, in welcher sich eine Menge Salmiak abgeschieden findet. Bei der Destillation liefert sie eine Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, schweren Salzäther fallen läfst. Im Rückstande bleibt eine braune harzartige Substanz, aus welcher bei weiterm Erhitzen ein festes Produkt sublimirt, das ich *gechlortes Chlorindopten* nennen will. Die untere Schichte enthält aufser den eingemengten Blättchen ebenfalls mehrere Substanzen; die Hauptmasse scheint schwerer Salzäther zu seyn. Um die darin enthaltenen Blättchen zu erhalten, wird sie in kaltem Alkohol gelöst, welcher die suspendirte Substanz, die sich leider nur in geringer Menge erzeugt, ungelöst zurückläfst. Ich nenne dieselbe *Chloranil*.

Das gechlorte Chlorindopten ist dem Chlorindopten überaus ähnlich. Mit Kali erwärmt, liefert es einen flüchtigen indifferenten Körper und eine krystallisirende Kaliverbindung, die alle Reactionen des chlorindoptensauren Kali's zeigt, mit Silberoxyd eine gelbe, mit Kupferoxyd eine purpurviolette, mit Bleioxyd eine weifse Fällung giebt u. s. w. Die durch Salzsäure daraus abgeschiedene Säure, gechlorte Chlorindoptensäure, gleicht durchaus der Chlorindoptensäure. Das gelbe Silbersalz gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	20,12	—	20,08
Chlor	46,64	—	46,08
Silberoxyd	34,12	—	33,34.

Diefs entspricht am nächsten der Formel C_{12} Cl_9 AgO, da aber bei der Analyse eine sehr kleine Menge Wasser erhalten wurde und das Produkt vielleicht eine Beimengung von Chlorindoptensäure enthielt, auch der gefundene Chlorgehalt gröfser ist, als diese Formel fordern würde, so ziehe ich die Annahme der Formel C_{12} Cl_{10} AgO vor, wonach diese gechlorte Chlorindoptensäure betrachtet werden kann, als

Digitized by Google

Chlorindoptensäure C_{12} Cl_6 H_4, in welcher 4 At. Wasserstoff durch ihre Aeq. Chlor ersetzt sind. Durch einen direkten Versuch fand ich, dafs Chlorindoptensäure der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, Chlor aufnimmt und Wasserstoff verliert, die Zersetzung war jedoch nicht vollständig erfolgt.

Das *Chloranil* wird durch Umkrystallisiren in Alkohol oder besser durch Sublimation gereinigt. Es stellt blafsgelbe glänzende Schüppchen von Perlmutterglanz dar. Es ist unverändert sublimirbar, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in siedendem. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel C_6 Cl_4 O_2 dargestellt.

In erwärmter verdünnter Kalilauge löst sich das Chloranil mit purpurrother Farbe auf. Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung das Kalisalz einer neuen Säure, *Chloranilsäure*; die Zusammensetzung der wasserfreien Chloranilsäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes zu C_6 Cl_2 O_3 gefunden. Der Vorgang bei der Bildung der Chloranilsäure ist also, dafs das Chloranil die Hälfte seines Chlorgehaltes an Kali abtritt, um damit Chlorkalium zu bilden, während der Sauerstoff des Kali's an die Stelle des abgeschiedenen Chlors tritt. Die Zersetzung ist demnach vollkommen entsprechend der Zerlegung des Chlorbenzoyls mit Kali in Benzoësäure und Chlorkalium, mit dem einzigen Unterschiede, dafs hier das Radikal, als dessen Oxyd man die Chloranilsäure betrachten kann, selbst Chlor enthält. Nennt man die Verbindung C_6 Cl_2 O_2, als Radikal betrachtet, Chlorindyl, so hat man:

C_6 Cl_2 O_2 + Cl_2 Chlorindylchlorür = Chloranil

C_6 Cl_2 O_2 + O Chlorindyloxyd = Chloranilsäure.

Es ist mir nicht gelungen andere Verbindungen des vorausgesetzten Radikals zu erhalten.

Das chloranilsaure Kali ist C_6 Cl_2 H_2 O_4 + KO, enthält also 1 At. Wasser. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure

Digitized by Google

wird aus der Auflösung derselben die Chloranilsäure in hellrothen Schuppen gefällt. Sie haben die Zusammensetzung $C_6\ Cl_2\ O_3 + 2\ H_2\ O$. Das eine At. Wasser entweicht nur bei 100°. Durch Auflösen von Chloranilsäure in Ammoniak erhält man das chloranilsaure Ammoniak, welches sich dem Kalisalze ähnlich verhält, mit Säuren Chloranilsäure liefert u. s. w.

Ganz vom letzteren Salze verschieden ist die Verbindung, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloranil erhält. Erwärmt man Chloranil in wässrigem Ammoniak, so löst es sich langsam, ohne Gasentwickelung zu einer tief blutrothen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Erkalten kastanienbraune flache Nadeln anschiefsen. Eine concentrirte Lösung erstarrt ganz zu einem Gewebe dieser Krystalle. Diese Krystalle enthalten 26 pCt. Wasser. Die Zusammensetzung der getrockneten Verbindung ist $C_6\ Cl_2\ H_6\ N_2\ O_3$. Die Verbindung enthält also die Elemente von 1 At. wasserfreier Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak. Ich nenne sie deshalb *Chloranilammon*. Kali entwickelt in der Kälte keinen Ammoniakgeruch aus der Verbindung, beim Stehen jedoch scheiden sich Krystalle von chloranilsaurem Kali aus.

Versetzt man eine gesättigte kalte Auflösung von Chloranilammon mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich aus derselben tiefschwarze Nadeln von Diamantglanz aus, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande durch die Formel $C_{12}\ Cl_4\ H_6\ N_2\ O_6$ ausgedrückt wird, was einer Verbindung von 2 At. Chloranilsäure mit 1 At. wasserfreiem Ammoniak entspricht. Aufserdem enthält die Verbindung 18 pCt. (5 At.) Krystallwasser. Ich nenne sie *Chloranilam*.

Chloranilammon und Chloranilam geben mit den Metallsalzen Fällungen, welche denen der Chloranilsäure ähnlich, aber davon wesentlich verschieden sind. So ist der chloranilsaure Baryt schuppig krystallinisch und unlöslich in sie-

Digitized by Google

dendem Wasser, der Niederschlag, welchen Chloranilam mit Chlorbarium giebt, flockig und unlöslich in siedendem Wasser. Ich habe einige Silberniederschläge untersucht, aber keine genügenden Resultate erhalten. Die eine dieser Silberverbindungen war genau nach dem Verhältnisse $AgO + C_9 Cl_3 H_2 O_4$ zusammengesetzt, eine andere näherte sich der Zusammensetzung eines sauren chloranilsauren Silberoxydes.

Gegen Kali verhält sich das Chloranilam, wie das Chloranilammon; es wird langsam davon zersetzt. Säuren zersetzen das Chloranilam in der Kälte nicht. Selbst bei gelindem Erwärmen der Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure verändert sich die purpurrothe Lösung nicht. Erhitzt man aber die angesäuerte Flüssigkeit zum Sieden, so wird sie allmählig gelbroth und es scheiden sich nach längerem Kochen Blättchen von Chloranilsäurehydrat daraus ab. Ganz ähnlich verhält sich das Chloranilammon. Beide scheinen daher kein fertig gebildetes Ammoniak zu enthalten, sodann erst durch den Einfluss der Alkalien und Säuren so zersetzt zu werden, dass ihre Bestandtheile zu Ammoniak und Chloranilsäure sich vereinigen. Zu bemerken ist, dass bei dem Sieden mit Säuren der Zutritt der Luft vermieden werden muss. Bei Luftzutritt bräunt sich die Flüssigkeit, wird trübe und liefert keine Chloranilsäure, sondern ein bräunliches Pulver, das sich auch bei der Bereitung des Chloranilams bisweilen bildet.

Die Versuche, deren Resultate ich Ihnen hier mittheile, haben so ungeheure Mengen von Material in Anspruch genommen, dass ich nicht im Stande gewesen bin, die übrigen Reactionen des Chlorisatins und Bichlorisatins mit einiger Gründlichkeit zu untersuchen. Sie werden in meiner Abhandlung einige Versuche über das Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds finden. Ersteres $C_{16} H_{10} Cl_2 N_2 O_3$

zerlegt sich in höherer Temperatur (200°) in Chlorisatin, einen neuen Körper $C_{16} H_{10} Cl_2 N_2 O_2$ und Wasser. Der letztere tritt auch bei den Veränderungen auf, welche das Chlorisatin mit Kali erleidet, Veränderungen, die ich noch nicht genügend erklären kann und mit denen ich mich noch beschäftige.

Chemische Notizen;

von *Fr. Rochleder.*

I. Ich habe rohes, vier Jahre altes Pfirsichblätteröl, welches durch etwas miteingeschlossene Luft Krystallflitterchen von Benzoësäure in kleiner Quantität abgesetzt hatte, mit dem sogenannten Spiritus Beguini übergossen und einigemale umgeschüttelt. Es blieb darauf die Masse gut verschlossen stehen. Nach 8 — 10 Stunden hat sich das Oel in eine am Boden des Gefäfses befindliche gelbröthliche Masse von Wachshärte verwandelt. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und Aether auf den neugebildeten Körper gegossen, welcher sich roth färbte und hierauf entfernt wurde. Ich nahm daher die Substanz, um sie zu reinigen zwischen Löschpapier, prefste sie, bis dieses keinen fetten Körper daraus aufnahm und übergofs in einer Flasche die Substanz mit Aether; sobald dieser roth gefärbt war, wurde er abgegossen, mit neuem vertauscht und dieses sechs Mal wiederholt, dann auf einem Filtrum die Masse mit Aether so lange gewaschen, bis er farblos ablief. Die hierauf getrocknete Substanz zeigte folgendes Verhalten:

Sie ist in Wasser und Aether unlöslich. Löst sich in Alkohol (wasserhaltigem) bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf, wohl aber beim Erwärmen; dabei erhält der Alkohol einen Stich in's Grünliche, die aufgelöste Menge ist unbe-

Digitized by

deutend. Bei fortgesetztem Kochen löst sich bedeutend viel, der Alkohol wird gelb gefärbt, setzt beim Erkalten nichts ab. Der sich beim Kochen entwickelnde Geruch von Schwefelwasserstoff deutet darauf hin, dafs die Lösung mit Zersetzung verbunden ist. Terpentinöl löst in der Kälte die Substanz nicht auf, beim Kochen löst es den Körper, wird dabei braun gefärbt und setzt beim Abkühlen braune Flocken ab. Beim Erhitzen schmilzt der Körper, wird dabei verändert, indem er gelb und etwas braun wird; beim Erkalten erstarrt er und zeigt Spuren von Krystallisation. Bei vorsichtigem Erhitzen in einer an einem Ende offenen Glasröhre entstehen unter theilweiser Zersetzung farrenkrautähnliche Krystalle. Angezündet verbrennt die Substanz unter Verbreitung eines äufserst übeln Geruches mit leuchtender und rufsender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte wenig und färbt sich gelblich, wird aber die Säure erhitzt, so löst sich die Substanz mit schön rother Farbe auf. Sättigt man den gröfsten Theil der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, so dafs nur wenig Säure überschüssig ist und übergiefst den rothen Brei mit Alkohol (wasserhaltigem), so löst dieser mit Zurücklassung von schwefelsaurem Baryt alles mit schön dunkelgrüner Farbe. Diese grüne Lösung, mit Bleisuperoxyd erhitzt, wird entfärbt, es entsteht ein graues Bleisalz. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, zersetzt unter Entwickelung rother Dämpfe und lebhaftem Brausen die Substanz, wenn die Säure etwas erwärmt ist; es bleibt Schwefel zurück. In Wasser gelöstes Kalihydrat und Aetzammoniak scheinen selbst beim Erhitzen keinen Einfluss auszuüben. Wird aber Kalihydrat in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt und auf die halbgeschmolzene Substanz der fragliche Körper geworfen, so färbt sich das Kalihydrat roth und gelb, zugleich entwickeln sich dichte weifse Nebel, im Gewölbe der Re-

torte finden sich Krystalle, die denen sehr ähnlich sind, die man durch Erhitzen des Körpers für sich erhält. Mit Jod läfst sich die Substanz zu einem braunen, in Alkohol mit gelber Farbe löslichen Körper zusammenschmelzen. Die Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure habe ich nicht untersucht. *)

II. Ueberschüttet man das Pfirsichblätteröl (dasselbe, welches oben gebraucht wurde, habe ich auch hier verwendet) mit einer Auflösung von fünffach Schwefelkalium in Weingeist, so löst sich das Oel darin auf und nach 14 Stunden ist keine Veränderung zu bemerken. Uebergiefst man aber die Lösung in einer gröfsern Flasche mit wässrigem Ammoniak und schüttelt tüchtig um, so setzen sich bald Oeltropfen am Boden des Gefäfses ab. Nach 6 Stunden hat sich eine gelbliche schwerflüssige Oelschichte am Boden gesammelt, die nach 8 Tagen erstarrt ist und herausgenommen, zwischen Löschpapier gepreſst, einen gelblichen, etwas krystallinischen Körper darstellt, der beim Erhitzen schmilzt, dabei aber nicht unverändert bleibt, sich in kochendem Alkohol löst, welche Lösung durch Zusatz von Wasser in eine weifse Milch verwandelt wird, die unverändert durch's Filtrum läuft, aber durch längeres Stehen den weifsen Körper der darin suspendirt ist, absetzt. In Schwefelsäure (concentrirter) löst sich dieser Körper leichter, als der vorige mit gelber Farbe, wird beim Erhitzen ebenfalls roth. Setzt man zu der Flüssigkeit viel Wasser, so wird die rothe Farbe zerstört und die Flüssigkeit ist leicht gelb. Die grüne Farbe, welche der vorhergehende Körper zeigte, konnte bei ähnlicher Behandlung hier nicht erzielt werden. Indem ich eine sehr kleine Quantität bereitet hatte, konnte ich

*) Laurent beschreibt eine in ihrem Verhalten der obigen ganz gleiche Verbindung unter dem Namen *hydrure de sulfobenzyle*. (l'Institut, Octob. 1840 p. 362.) D. R.

Digitized by Google

weiter keine Versuche anstellen. Obgleich ich nicht im Stande bin, zu entscheiden, in wiefern die erhaltenen Körper rein oder unrein waren, so scheint mir doch das Verhalten dahin zu deuten, dafs ungleiche Schwefelungsstufen des Ammoniums verschiedene Körper mit Benzoylwasserstoff erzeugen, die vielleicht einiger Beachtung werth seyn dürften.

III. Ich nehme mir noch die Freiheit, auf die Reaction des Chlorschwefels hinzudeuten, die dieser auf Oele ausübt, von der ich keine Erwähnung irgendwo gefunden habe. Gieſst man tropfenweise Chlorschwefel in Provenceröl und rührt um, so erstarrt bei fortgesetzter Behandlung das Oel zu einer gelben durchschimmernden Gallerte, die in Aether, Alkohol und Wasser sich nicht zu verändern scheint, als dafs sie etwas undurchsichtiger wird und elastisch ist, beinahe wie Kautschuk in der Kälte es ist.

IV. Bei der Destillation des Fenchelöls mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali und Wasser entsteht, wenn man das Ueberdestillirende öfters zurückgieſst, nach dem Erkalten des Retorteninhaltes in der grünen Flüssigkeit eine Menge kleiner, der Benzoësäure ähnlichen Krystalle, die ich jedoch nicht ganz rein von einem zugleich gebildeten, schmierigen, braunen Harze erhalten konnte.

Ueber das Chromsulfuret;

von **O. *Harten***.

Wird trockene Schwefelwasserstoffgas längere Zeit über vorher ausgeglühtes Chromoxyd bei einer der Weifsglühhitze nahen Temperatur geleitet, so erhält man unter Bildung von Wasser diejenige Schwefelverbindung des Chroms,

Digitized by

die dem Chromoxyd entspricht, 2 At Chrom auf 3 At. Schwefel.

Es scheint nothwendig zu seyn, dafs das Schwefelwasserstoffgas durchaus trocken angewendet werde, da ohne vorheriges Durchleiten desselben durch concentrirte Schwefelsäure das Sulfuret, selbst bei anhaltendem Glühen, nicht erhalten werden konnte.

Aus der Chromsäure bekommt man die Verbindung auf dieselbe Weise unter heftigem Erglühen der Chromsäure und Abscheiden von Schwefel und Wasser.

Das auf die erste Weise erhaltene Präparat war schwarz, pulverig, und es verwandelte sich auf dem Platinmesser erhitzt, unter Bildung von schwefliger Säure, in Chromoxyd; das aus der Chromsäure dargestellte Sulfuret war geschmolzen eisengrau.

Da es zweifelhaft war, ob nicht etwa durch die Chromsäure eine höhere Schwefelungsstufe des Chroms erhalten sey, so wurde die erhaltene Substanz einer Analyse unterworfen, die jedoch die Verhältnisse des Chromsulfurets ergab. Es wurde Chlor über die in einer Kugel gelinde erhitzte Verbindung geleitet, das Chrom aus dem Chromchlorür und der Schwefel aus dem in Wasser zersetzten Chlorschwefel durch Baryt bestimmt.

1,08 Gr. Substanz lieferten 1,568 Gr. Chromchlorür, entsprechend 0,551 Gr. Chrom, auf 1,0 reducirt = 0,510 — 0,583
nach der Berechnung und 3,310 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,455 Gr. Schwefel — 0,437 — 0,462
Verlust — 0,053 —

1,000 1,000

entsprechend 3 Atomen Schwefel auf 2 Atome Chrom.

Digitized by Google

Ueber das Sarcocollaharz;

von Prof. *Johnston*.

Das käufliche Sarcocollaharz wird durch Behandlung mit Wasser in drei Körper geschieden:

1) in ein Gummi (A), das in Wasser und Alkohol unlöslich ist, welches aber durch ersteres Lösungsmittel gröfstentheils ausgewaschen wird.

2) in einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol aber löslichen Antheil (B), von harzartiger Beschaffenheit; er wird durch die Formel $C_{40}\ H_{64}\ O_{14}$ und das bei 60° getrocknete Hydrat durch $C_{40}\ H_{64}\ O_{14} + 3\ H_2\ O$ ausgedrückt. Dieser Antheil B wird durch Basen in zwei oder mehrere Körper zerlegt; die alkoholische Auflösung giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Salzverbindung, welche den Körper $C_{40}\ H_{30}\ O_{16}$ enthält. Ammoniak schlägt aus den gemischten Auflösungen ein zweites Bleisalz nieder, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist.

3) Der durch Wasser aus dem rohen Sarcocollaharze ausgezogene und zur Trockene verdampfte Antheil zerfällt durch Behandlung mit Alkohol in einen löslichen Körper (C) und in einen unlöslichen (D).

4) Der bei 100° getrocknete lösliche Körper C gab bei der Analyse Resultate, welche sich der Formel $C_{40}\ H_{64}\ O_{13}$ näherten; die damit dargestellten Salzverbindungen zeigten aber eine andere Zusammensetzung. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wurde eine Verbindung $C_{40}\ H_{56}\ O_{15} + PbO$ und durch basisch essigsaures Bleioxyd die Verbindung $C_{40}\ H_{64}\ O_{16} + 2\,Pb\,O$ gefällt.

5) Der in Alkohol unlösliche, in Wasser aber lösliche Antheil D besteht aus einem Gummi und einem anderen

Digitized by

Körper, welcher durch neutrales essigsaures Bleioxyd flockig gefällt wird.

Diese, noch unvollendete, Untersuchung läfst, wie leicht ersichtlich, ein offenes Feld für spätere Aenderungen.

(The Athenaeum. October 1840. p. 799.)

Untersuchung der Monesia-Rinde;

von *B. Derosne*, *O. Henry* und *J. F. Payen*.

Die Abstammung dieser Rinde, wovon das Extract in Südamerika gegen Ruhr u. s. w. angewendet wird, ist noch unbekannt. Wahrscheinlich kommt sie von einem grofsen Baume, denn es sind bisweilen 6 — 8 Millimeter dicke Stücke; sie ist compact, schwer, hart, reich an Extract, von dunkelbrauner Farbe; der Bruch ist fast eben, nicht faserig wie Eichen- oder Chinarinde; der Geschmack ist zuerst milde, süfs, hernach scharf, den Schlund reizend.

Das Extract dieser Rinde ist dunkelbraun, schwarz, sehr brüchig, völlig löslich in Wasser, von ähnlichem Geschmack wie die Rinde.

Bei der chemischen Untersuchung fanden die Verfasser folgende Bestandtheile in 100 Theilen trockener Rinde:

1. Aromatisches Princip (?)	Spuren.
2. Fette, krystallisirbare Materie } Chlorophyll und Wachs }	1,2
3. Glycyrrhizin	1,4
4. Monesin (scharfe, dem Saponin analoge Materie)	4,7
5. Gerbstoff	7,5
6. Rother Farbstoff	9,2
7. Gummi	Spuren.

Digitized by Google

8. Aepfelsäure 9. äpfelsaurer Kalk	. . . . .	1,3
10. phosphors. Kalk, Magnesia, schwefels. Kali, Chlorkalium, äpfels. Kali . . . . . Eisen-, Manganoxyd, Kieselerde . . .		3,0
11. Pectin . . . . . 12. Holzfaser und Verlust	. . . . .	71,7

Das *Monesin*, das wahrscheinlich der wirksame Bestandtheil der Rinde ist, erhält man durch Erschöpfen der Rinde mit warmem Alkohol, Versetzen des Auszugs mit überschüssigem Kalkhydrat, Verdampfen des Filtrats, Wiederauflösen des Rückstands in Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Verdampfen im Wasserbade. Es ist eine durchsichtige, kaum gelbliche, nicht krystallisirbare, leicht zu einem weissen Pulver zerreibliche Masse; löst sich leicht in Alkohol und Wasser, kaum in Aether; die Auflösung schäumt stark, wird durch Säuren nicht neutralisirt, ist geruchlos, schmeckt etwas bitter, hintennach sehr scharf. Mit Salpetersäure bildet das Monesin ein gelbes, brüchiges, in kaltem Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Produkt, welches dem von Fremy durch Behandlung von Aesculinsäure mit Salpetersäure erhaltenen Harze analog zu seyn scheint. Das Monesin steht, so viel aus diesem Verhalten zu entnehmen ist, dem Saponin oder Senegin nahe.

Die Formen, in welchen die Monesin bis jetzt in der Medicin Anwendung gefunden hat, sind das Extract, ein Syrup, eine Tinctur, eine Salbe und die scharfe Materie, das Monesin, selbst.

(Journ. de pharm. Bd. XXVII. S. 20.)

Ueber die Darstellung von flüssiger und fester Kohlensäure;

von Dr. *Mitchell*.

Der Verfasser setzte sich durch Construction eines eigenen Apparats, um trocknes kohlensaures Gas einem sehr hohen Druck zu unterwerfen, in den Stand, die Versuche von Thilorier zu wiederholen und theilt einige neue Thatsachen über die Eigenschaften dieses Gases im flüssigen und festen Zustande mit. Die Beschreibung des Apparats kann ohne Zeichnung nicht verstanden werden, das Princip ist aber dasselbe wie das der in Europa construirten Apparate. Das Gas entwickelt sich aus einem Gemenge von Schwefelsäure und doppelt kohlensaurem Natron, und die Anhäufung des Gases selbst ist die Ursache des starken Drucks, den es erleidet. Wenn es in einem Theil des Apparats flüssig geworden ist, so erzeugt der Verfasser, indem er eine kleine Portion durch einen Hahn in eine andere Röhre ausströmen läfst, durch die plötzliche Expansion des Gases eine so beträchtliche Kälte, dafs der Rest der Flüssigkeit erstarrt; von einer Unze erhält man ohngefähr eine Drachme feste Kohlensäure.

Die feste Kohlensäure hat, im frisch bereiteten Zustande, das Ansehen von kohlensaurer Magnesia; drückt man sie stark zwischen den Fingern, so wächst ihre Dichtigkeit um das Doppelte. Sie ist vollkommen weifs, von weicher und schwammiger Consistenz, ziemlich ähnlich dem schwach befeuchteten und geballten Schnee. Sie verdampft rasch und wird immer kälter, so dafs stufenweise die Verdampfung auch langsamer wird und sie einige Zeit im festen Zustande erhalten werden kann. Eine 346 Gran schwere Masse verlor zuerst 3 — 4 Gran in der Minute und ver-

Digitized by Google

schwand erst nach 8½ Stunden vollständig, bei einer äufseren Lufttemperatur von 76 — 79° F. (19°,5 — 20°,8 R.). Die feste Säure ist leichter aufzubewahren, wenn sie zusammengedrückt und in Baumwolle oder Wolle eingehüllt ist. Es ist schwierig mit Genauigkeit die Temperatur im Moment ihrer Bildung auszumitteln, weil sie durch die Verdampfung augenblicklich niedriger wird. Der Verf. weicht hierin von Thilorier's Angaben ab, welcher vermuthete, dafs die intensivste Kälte im Moment des Festwerdens des Gases eintrete. Mitchell beobachtete dagegen eine constante Temperatur-Erniedrigung durch Verdampfung, was durch einen Luftstrom noch vermehrt werden kann. Im Moment der Bildung der festen Kohlensäure fiel das Thermometer auf — 85° F. (— 52°,5 R.); ist die feste Säure in Baumwolle oder Wolle eingehüllt, so wird die Kälteerzeugung verzögert, wird sie an der Luft bewegt, so fällt das Thermometer sehr rasch und unter der Glocke einer Luftpumpe erreicht die Wirkung ihr Maximum. Die gröfste durch feste Kohlensäure erzeugte Kohlensäure war an der Luft — 109° F. (— 62°,6 R.), und unter der Glocke einer Luftpumpe — 136° F. (— 74°,6 R.) bei einer äufseren Lufttemperatur von + 86° F. (24° R.).

Zusatz von etwas Aether, so dafs das feste Gas das Ansehen von feuchtem Schnee erhält, vermehrt die Kälte, denn das Thermometer fällt in der Leere auf — 146° F. (— 79°,1 R.), einen Kältegrad, welchen der Verf. auch bei Veränderung des Versuchs nicht überschreiten konnte. Er verschaffte sich das ätherhaltige Gemenge, indem er vorher etwas Aether in das Gefäfs brachte, worin die Kohlensäure sich verdichtete. Man erhielt so weniger feste Säure, aber sie erkältete mehr. Alkohol kann den Aether ersetzen, die erkältende Wirkung ist aber schwächer. An der Luft zeigte das alkoholhaltige Gemenge stationär — 106° F.

Digitized by Google

(— 61°,3 R.); beim Daraufblasen fiel das Thermometer auf 110° F. (— 63°,1 R.), und stieg dann langsam auf — 106° F.; im leeren Raume fiel es auf — 134° F. (— 73°,7 R.). — Es war nicht möglich, feste Kohlensäure mit Wasser zu mengen.

Die Versuche, welche diese beträchtlichen Kältegrade anzustellen erlauben, sind sehr merkwürdig. Quecksilber, welches man in eine Höhlung des festen Gases bringt und damit bedeckt, gefriert in einigen Secunden. Die Erstarrung des Quecksilbers ging augenblicklich vor sich, wenn man es mit einer aus fester Kohlensäure und Aether bestehenden Mischung in Berührung brachte. Das erstarrte Metall war wie Blei, weich, leicht zu schneiden, ziehbar und hämmerbar, nicht klingend. In dem Moment, wo es flüssig wird, wird es brüchig, was die verschiedenen Angaben hierüber aufklärt. Gefrornes Quecksilber sinkt in flüssigem schnell unter.

Bei ohngefähr — 110° F. (— 63°,1 R.) erstarrt die flüssige schweflige Säure; die gefrorne Säure ist specifisch schwerer als die flüssige; bei 130° F. (— 72° R.) wird Alkohol von 0,798 spec. Gew. ölartig und klebrig, in stärkerer Kälte wird er noch dickflüssiger und sieht bei — 146° F. (— 79°,1 R.) dem geschmolzenen Wachs ähnlich. — Alkohol von 0,820 spec. Gewicht gefriert leicht; Aether erleidet bei — 146° F. noch keine Veränderung.

Drückt man ein Stück feste Kohlensäure auf die Haut eines lebenden Thiers, so hört die Circulation der Flüssigkeiten auf und es bildet sich ein bläulich weifser Fleck; läfst man sie 15 Secunden darauf, so erzeugt sich eine Blase und nach 2 Minuten bemerkt man eine weifse Vertiefung mit aufgeworfenem Rande; der berührte Theil ist leblos und eine Narbe ist die Folge. Der Verfasser brachte so Blasen- und Schorfbildung fast ebenso schnell, aber weniger schmerzhaft für die Kranken, als mit Feuer hervor.

Digitized by Google

Das spec. Gewicht ist nach der Temperatur verschieden; in Folgendem sind die Resultate mit denen von Thilorier zusammengestellt.

Mitchell.			Thilorier.		
Temperatur.		Spec. Gew.	Temperatur.		Spec. Gew.
F.	R.		F.	R.	
32°	0°	0,93	32°	0°	0,83.
43°,5	5°,1	0,8825	„	„	„
51°	8°,4	0,853	„	„	„
74°,	18°,6	0,7385	„	„	„
80°	24°	„	86°	24°	0,60.

Die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure ist in den zwei Reihen von Beobachtungen fast gleich; in Mitchell's Versuchen ist die Volumvermehrung, bei gleicher Temperaturzunahme, dreimal gröfser, bei den Versuchen von Thilorier viermal gröfser als die des Gases. — Der Druck, den das Gas auf den flüssig gewordenen Antheil ausübt ist nach Mitchell folgender:

Temperatur.			Druck.
32° F.	0° R.	—	36 Atmosphären.
45° „	5°,7 „	—	45 „
66° „	15°,1 „	—	60 „
86° „	24° „	—	72 „

Diese Resultate sind mit den Thilorier'schen fast identisch; letzterer fand den Druck bei 0° R. = 36 und bei 24° R. = 73 Atmosphären.

Verdichtet man die Kohlensäure in einer starken Glasröhre, die an einem Ende geschlossen und an dem anderen mit einem kupfernen, durch einen Hahn verschliefsbaren Fortsatz versehen ist, und hält die Röhre mit Schnee und Eis gut erkältet, so kann man die Verdichtung leicht beobachten. Das flüssige Gas ist völlig farblos und durchsichtig; die Glaskügelchen, welche man, nach Faraday's Ver-

Digitized by Google

fahren, hineinbringt, um das spec. Gewicht auszumitteln, steigen oder sinken in der Flüssigkeit, je nach dem Temperaturwechsel. Beim Oeffnen der Röhre geräth die Flüssigkeit in heftige Bewegung, das Gas entweicht rasch, die Flüssigkeit wird immer kälter und erstarrt endlich zu einer Masse, welche dichter, als die schon erwähnte schneeartige Materie, aber fast weifs und sehr porös ist. Taucht man dagegen die geschlossene Röhre in das Gemenge von fester Kohlensäure und Aether, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer nicht porösen Masse, die so lange zu Boden sinkt, bis alles gefroren ist.

Es besteht also in soweit eine Analogie zwischen Kohlensäure und Wasser, als diese Körper sich in den verschiedenen Formen von Flüssigkeit, Dampf, Schnee und Eis darbieten können.

Will man das Verhalten verschiedener Substanzen gegen flüssige Kohlensäure beobachten, so reicht es hin, sie vorher in die Röhre zu bringen, worin man das Gas verdichten will. Wasser bleibt als specifisch schwerer, unter dem flüssigen Gase, ohne sich, selbst an den Berührungspunkten, damit zu mengen; öffnet man die Röhre, so entweicht kein Wasser, es verwandelt sich aber in eine dicke Eisschichte. Mit Alkohol und Aether bilden sich Streifen in der Flüssig- und sie wird bald milchig, indem die Materien sich mengen. Wenn der Druck aufhört, so tritt heftiges Aufbrausen ein, der Alkohol oder Aether bleibt ungefärbt in der Röhre, ohne dafs sich ein fester Körper bildet. Enthält der Alkohol Schellak aufgelöst, so wird letzterer durch die Säure in leichten weifsen Flocken gefällt, welche sich augenblicklich wieder lösen, wenn die Kohlensäure entwichen ist. In der Röhre bleibt die durch den Lack gefärbte alkoholische Flüssigkeit.

Die flüssige Kohlensäure scheint, nach Versuchen, die

Digitized by Google

indessen der Wiederholung bedürfen, auf die Metalle keine Einwirkung auszuüben.

Wenn durch die Expansion eines Theils des flüssigen Gases, der Rest der Flüssigkeit in der Röhre erstarrt ist, so kann man diese vor dem Löthrohre zuschmelzen. Eine solche Röhre läfst sich aufbewahren; sie enthält bei etwas höheren Temperaturen sehr stark comprimirtes Gas, und bei abnehmender Temperatur flüssige Kohlensäure. Der Verfasser besitzt eine Röhre, die bei 56° F. (10°,6 R.) im Innern Spuren von Feuchtigkeit zeigt, und die eine Flüssigkeitssäule liefert, welche zunimmt in dem Maafse, als die Kälte wächst.

Der Verfasser glaubt nicht, dafs die mechanische Kraft der Kohlensäure, so beträchtlich sie auch erscheinen mag, als bewegendes Mittel anwendbar sey; nichts destoweniger hat das Franklin'sche Institut eine Commission mit Versuchen beauftragt, welche die Ansichten hierüber aufklären und Speculanten verhindern sollen, durch eine solche Unternehmung ihre Zeit und ihre Capitalien unnützer Weise zu verlieren.

(Americ. Journ. of science u. Bibl. univers. Sept. 1840. p. 177.)

Ueber die Quantität der im gesunden und kranken Zustande ausgeathmeten Kohlensäure.

M. Gregor theilte der chemischen Section der britisch Association in Glasgow, im October 1840, die Resultate seiner Versuche mit, ob die Menge der Kohlensäure, die

Digitized by Google

bei gesundem Zustande aus den Lungen ausgeathmet wird, von der in krankem ausgeathmeten differire. Bei gesunden Menschen beträgt die mittlere Quantität 3,5 pCt., was sehr nahe mit Thomson's und Apjohn's Resultat übereinkommt; ersterer fand im Mittel 3,72, letzter 3,6 pCt. In den ersten Stadien der kleinen Blattern, Masern und Scharlachfiebern steigt der Gehalt der aus den Lungen entwickelten Kohlensäure beträchtlich; bei ersterer Krankheit bis auf 6—8 pCt., bei den beiden letztern bis zu 4—5 pCt. Diese Zunahme ist während der Steigerung der Krankheit bemerkbar; in dem Verhältnifs aber, als Besserung eintritt, verringert sich auch wieder der Procentgehalt der Kohlensäure. Bei chronischen Hautkrankheiten wurde ebenfalls eine Zunahme beobachtet, und bei einem Falle von Ichthyosis betrug der mittlere Gehalt 7,2 pCt. Bei Diabetes mellitus, einer Krankheit, in welcher die Nahrung in Zucker verwandelt und in der Form von Harnstoff und Zucker abgeschieden wird, konnte keine Abweichung beobachtet werden, indem der Kohlenstoff in diesem Falle als Zucker und Harnstoff secernirt wird.

(The Athenaeum Octob. 1840. p. 822.)

Giessen, gedruckt bei *Carl Lichtenberger.*

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig 1

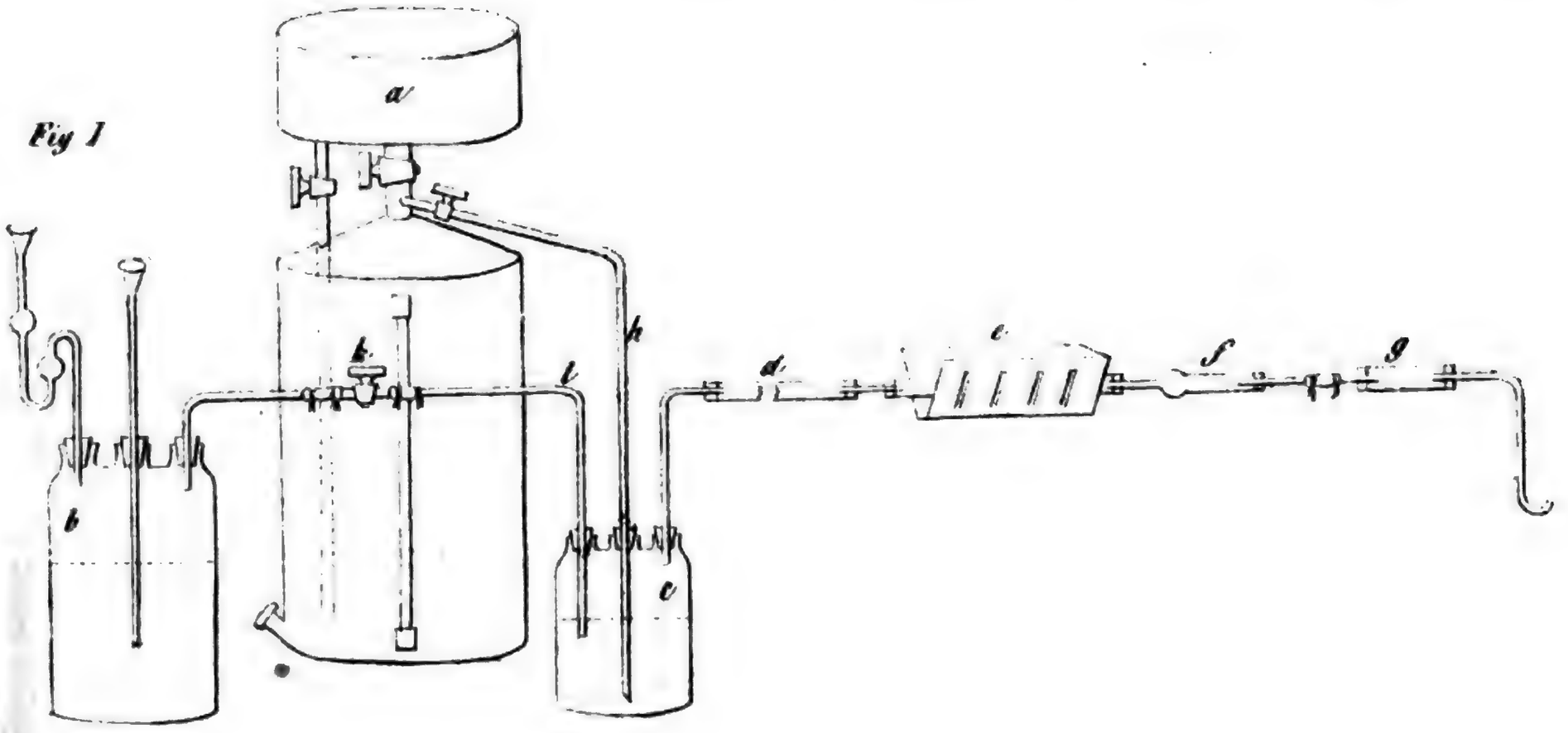


Fig. II.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LV.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXIII.

Unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

(Mit zwei lithographirten Tafeln.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1841.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Band XXXVIII.

(Mit zwei lithographirten Tafeln.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1841.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XXXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin. Von C. de Marignac aus Genf.	1
Ueber die Naphtalinsäure und ein bei ihrer Darstellung entstehendes flüchtiges Produkt. Von Demselben.	13
Ueber die Darstellung und Bildung des Blutlaugensalzes. Von Justus Liebig.	20
Ueber die Bleichsalze. Von M. Detmer.	31
Ueber die Salpeterbildung und insbesondere über die Ausblühung der Mauern. Von Friedr. Kuhlmann.	42
Ueber die Inkrustation der Dampfkessel. Neues Verfahren, um das Anhängen des Kalkabsatzes zu verhindern. Von Demselben.	53
Ueber die Theorie des Bleichens. Von Demselben. . .	57
Ueber die Bildung von Cyanüren und Blausäure. Von Demselben.	62
Einwirkung von Ammoniakgas auf glühende Kohlen; Bildung von blausaurem Ammoniak und Entwickelung von Wasserstoff. Von M. Langlois.	64

Digitized by Google

Seite

Untersuchungen über die ätherischen Oele. Von Ch. Gerhardt und A. Cahours. 67

Methode zur Darstellung von Harnstoff. Von J. Liebig. . . 108

Analyse des Wurmsamenöls. 110

Einwirkung des Jod's auf chlorsaures Kali. Von E. Millon. . 111

Berichtigungen. 112

Zweites Heft.

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs. Von J. Redtenbacher, Professor der Chemie in Prag und Justus Liebig. 113

Untersuchungen über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs. Von J. Dumas und J. S. Stas. (Hierzu die Tafeln.) . 141

Verbrennung des natürlichen Graphits. 161

Verbrennung des künstlichen Graphits. . . . . —

Verbrennung des Diamants. . . . . —

Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch Verbrennung des natürlichen Graphits. 163

Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch die Verbrennung des künstlichen Graphits. 167

Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch Verbrennung des Diamants. 169

Verfahren der organischen Analyse. 173

Analysen des Naphtalins 176

Analyse des Benzin's 182

Analyse des Camphors. 183

Analyse der Benzoësäure 185

Analyse der Zimmtsäure. 187

Zusatz von Herrn Payen. 188

Zusatz von Herrn Deville. 193

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von J. Liebig. . 195

Digitized by Google

Seite

Abfertigung der Herren Dr. Gruber in Wien und Dr. C. Sprengel, in Beziehung auf ihre Kritiken meines Werkes „die organische Chemie“. Von Justus Liebig. . . . 216

Drittes Heft.

Ueber die Constitution der Aepfelsäure, ihrer Salze und über das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur. Von Robert Hagen. 257

Zusammensetzung des Anemonins. Von H. Fehling, Professor der Chemie in Stuttgardt. 278

Ueber die Bernsteinunterschwefelsäure. Von Demselben. . . 283

Die Pseudo-Essigsäure. (Neue Säure aus der Zersetzung der Weinsäure durch Gährung hervorgegangen.) Von C. Nöllner aus Darmstadt. 299

Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule. 307

Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule. Von R. Bunsen. 311

Ueber die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff. Von C. Völckel. 314

Neue Stickstoff- und Schwefel-haltige Benzoylverbindungen. Von A. Laurent. 330

Untersuchungen über die Einwirkung des Kali's auf den Campher. Von Z. Delalande. 337

Ueber eine neue aus dem Campher entstehende Säure. Von Demselben. 342

Nachtrag zu vorstehender Abhandlung. Von Ch. Gerhardt und A. Cahours. 346

Einige Thatsachen zur Geschichte der Citronsäure. Von R. F. Marchand. 346

Seite

Versuche und Resultate über die Löslichkeit der Harnsäure. Von A. Lipowitz. 318

Ueber die Zersetzbarkeit der harnsauren Alkalien beim Glühen. Von Demselben. 356

Verhalten des Alloxans beim Sieden mit Wasser. 357

Ueber die neuen platinhaltigen Salzbasen. (Aus Berzelius's Jahresbericht Jahrg. XXI, von Dr. Wiggers übersetzt.) 358

Ueber das Harmalin. Von Fr. Goebel in Dorpat. 363

Krystalle von künstlichem schwefelsaurem Bleioxyd. Von Fr. Kuhlmann. 366

Die chemischen Laboratorien in Deutschland vor 40 Jahren. . . 368

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVIII. Bandes erstes Heft.

Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin;

von *C. de Marignac* aus Genf.

Laurent hat gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin in der Kälte ein Körper entsteht, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{20}\ H_{14}\ N_2\ O_4$ ausgedrückt wird und dafs man bei Anwendung von Wärme ein zweites Produkt, $C_{20}\ H_{12}\ N_4\ O_8$, erhält; er hat sie *Nitronaphtalase* und *Nitronaphtalese* genannt.

Die Einwirkung der Salpetersäure ist aber hiermit nicht beendigt; setzt man sie noch sehr lange fort, so erhält man zwei neue Produkte, eine in Wasser lösliche Säure und einen anderen Körper, der sich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach den beiden vorhergehenden anreiht.

Erhält man das Naphtalin mit der Salpetersäure einige Zeit im Sieden, so dafs es in Nitronaphtalese umgewandelt ist, so wirkt die Säure nur noch sehr schwach darauf ein; sie destillirt fast völlig über, ohne dafs sich viele rothe Dämpfe entwickeln; wenn aber der gröfste Theil der Säure verjagt ist, so steigt die Temperatur, es treten wieder reichliche rothe Dämpfe auf, die bald nachher wieder verschwinden, wenn alle Salpetersäure übergegangen ist; es bilden

Digitized by Google

sich alsdann weifse Dämpfe von sublimirendem Nitronaphtalese, und wenn die Temperatur nicht gemäfsigt wird, so zersetzen sich diese Dämpfe plötzlich, indem sie sich mit schwacher Explosion entzünden; in der Retorte bleibt nur eine kohlige Masse.

Zur Darstellung der Produkte, die sich bei dieser Einwirkung der Salpetersäure in hoher Temperatur bilden, gofs ich die Säure mittelst eines in eine Spitze ausgezogenen Trichters in kleinen Portionen in die Retorte. Ich wartete jedesmal mit dem neuen Zusatz, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, und setzte diese Operation mehrere Tage fort. Jeden Abend wurde die in der Retorte enthaltene Masse mit Wasser behandelt, um die geringe Menge der hierbei gebildeten löslichen Säure abzuscheiden. Ich erhielt so drei verschiedene Produkte:

1) Die in Wasser lösliche Säure, welche ich *Nitronaphtalinsäure* nennen will.

2) Den unlöslichen Rückstand, der hauptsächlich aus einer Substanz besteht, welche man, nach der Nomenclatur von Laurent, *Nitronaphtalise* nennen müfste.

3) Eine in feinen, biegsamen Nadeln krystallisirte Substanz, die in dem Retortenhals sublimirte und mit der fortwährend destillirenden Salpetersäure überging, worin sie sich völlig löste.

Zur Abscheidung und Reinigung dieser Substanz wurde der gröfste Theil der Salpetersäure in gelinder Wärme verdampft und dann etwas Wasser zugesetzt, wodurch sie vollständig gefällt wurde. Aus der Auflösung in sehr viel kochendem Alkohol fällt sie beim Erkalten gröfstentheils in sehr feinen, biegsamen, etwas gelblichen Nadeln heraus. Die Analyse dieser Substanz zeigte, dafs es nur Nitronaphtalese war, deren Destillation durch die Salpetersäure erleichtert worden war.

Digitized by Google

0,500 gaben 1,011 Kohlensäure und 0,1295 Wasser.

0,374 gaben bei 11° C. und 0,745 M. B. 39 C. C. Stickstoff, = 36,75 C. C. bei 0° und 0,76 M.

Resultate, die mit der Zusammensetzung des Nitronaphtales übereinstimmen.

		berechnet.		gefunden.
20 At. Kohlenstoff .	1528,70	— 55,43	—	54,92
12 „ Wasserstoff .	74,88	— 2,71	—	2,83
4 „ Stickstoff . .	177,04	— 12,80	—	12,46
8 „ Sauerstoff . .	800,00	— 29,06	—	29,79
	2757,66	— 100,00	—	100,00.

Nitronaphtalis.

Der mehrmals mit kochendem Wasser gewaschene Rückstand der Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure schmolz bei 100°, war schwefelgelb, in der Kälte sehr brüchig. Er wurde, fein zerrieben, mit kaltem Aether behandelt; der Aether färbte sich gelb, durch Auflösung einer sehr geringen Menge einer Substanz, die nach der Verdunstung des Aethers als ein klebriges, gelbes, in Wasser unlösliches Harz zurückblieb. Das durch den Aether entfärbte Pulver ist das Nitronaphtalis. Es ist sehr schwach gelblich gefärbt, fast unlöslich in Aether, selbst in kochendem, wenig löslich in kochendem Alkohol, woraus es beim Erkalten als krystallinisches Pulver niederfällt, unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst davon nur so viel auf, dafs es beim Erkalten sich trübt. Löst sich in geringer Menge in Salpetersäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit schön rother, bald aber in Schwarz übergehender Farbe.

Es schmilzt etwas über 100°, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand, zersetzt sich aber sehr oft rasch mit schwacher Verpuffung und röthlicher

Flamme und hinterläfst viel Kohle. Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,676 gaben 1,124 Kohlensäure und 0,1165 Wasser.
II. 0,650 „ 1,091 „ „ 0,1185 „
0,595 gaben bei 10° C. und 0,755 M. B. 81 C. C. Stickgas, = 77,6 C. C. bei 0° und 0,76 M.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
20 At.	Kohlenstoff	1528,70 — 46,01 —	45,83 —	46,41
10 „	Wasserstoff	62,40 — 1,88 —	1,91 —	2,02
6 „	Stickstoff	531,12 — 15,99 —	16,59 —	16,59
12 „	Sauerstoff	1200,00 — 36,12 —	35,67 —	34,98
		3322,22 — 100,00 —	100,00 —	100,00.

Das Nitronaphtalis läfst sich, dieser Zusammensetzung zufolge, nach den Ansichten von Laurent, als salpetrigsaures Naphtalis, $C_{20} H_{10} O_3 + 3 N_2 O_3$, betrachten. Man kann aber auch, wie ich es für wahrscheinlicher halte, annehmen, dafs es 3 Aeq. Untersalpetersäure enthält, welche 3 Aeq. Sauerstoff ersetzen, wonach die Formel $C_{20} H_{10} + 3 (N_2 O_4)$ wäre. Nach der ersteren Annahme müfste sich bei Behandlung des Nitronaphtalis mit Kali, salpetrige Säure abscheiden und Naphtalis oder wenigstens ein stickstofffreies Produkt erhalten werden, welches durch weitere Zersetzung dieses hypothetischen Radikals entstünde. Diefs ist indessen nicht der Fall.

Das Nitronaphtalis löst sich langsam in einer wäsarigen Auflösung von Aetzkali, sehr leicht in einer weingeistigen; in beiden Fällen erhält man eine rothe Flüssigkeit, die nach und nach sehr dunkel braunschwarz wird. Die Einwirkung geht in der Kälte langsam, beim Erhitzen fast augenblicklich vor sich; gleichzeitig entwickelt sich viel Ammoniak. Sättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure oder

Digitized b

einer anderen Säure, so erhält man einen flockigen, braunschwarzen, sehr voluminösen Niederschlag, während ein ziemlich lebhaftes Aufbrausen eintritt, was anzeigt, dafs sich Kohlensäure gebildet hat.

Die braune Materie ist unlöslich in Wasser und Alkohol; es lösen sich wenigstens nur Spuren auf, die indessen hinreichen, die Flüssigkeit gelb zu färben; sie ist ganz unlöslich in Aether. Von concentrirter Salzsäure, sowie von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure wird sie nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure; in concentrirter Salpetersäure löst sie sich, indem salpetrige Säure frei wird; die gelbgefärbte Auflösung läfst beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Pulver fallen.

Der braune Körper löst sich sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ohne aus letzteren Kohlensäure zu entwickeln. Die Auflösungen bilden beim langsamen Verdampfen eine klebrige Masse; die ammoniakalische Auflösung verliert beim Kochen nach und nach ihr Ammoniak und der schwarze Körper fällt nieder; diese Auflösungen haben eine sehr intensiv braune Farbe; Silber-, Blei- Baryt- und Kalksalze schlagen daraus den braunen Körper, in Verbindung mit einer geringen Quantität des Oxyds dieser Metalle, oder wahrscheinlicher mit einem Theil der Salze selbst, vollständig nieder; diese Verbindungen haben keine bestimmte Zusammensetzung und scheinen sich durch lange fortgesetztes Waschen zu zersetzen. Der braune Körper wird durch alle Säuren aus diesen Auflösungen gefällt.

Dieser Körper bildet einen sehr voluminösen Niederschlag, der sich beim Trocknen aufserordentlich zusammenzieht zu einer schwarzen, harten, glänzenden, anthracitähnlichen Masse, die ihre Löslichkeit in Alkalien hierdurch nicht eingebüfst hat.

Digitized by Google

Erhitzt man sie in einer Röhre, so entwickelt sich Wasser, empyreumatische Dämpfe und es bleibt viel Kohle zurück. Bei raschem Erhitzen auf einem Platinblech zersetzt sie sich unter Funkensprühen mit rother Flamme. — Obschon dieser Körper keine bestimmten Verbindungen zu bilden scheint, so stellen die folgenden analytischen Resultate seine Zusammensetzung doch mit einiger Sicherheit fest.

I. 0,500 gaben 1,197 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

II. 0,378 gaben 0,758 Kohlensäure und 0,081 Wasser.

0,4445 gaben bei 15° C. und 0,75 M. B. 40 C. C. Stickgas = 37,42 C. C. bei 0° und 0,76 M.

III. 0,443 gaben 0,883 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

0,377 gaben bei 0° und 0,75 M. B. 32,88 C. C. Stickgas = 32,45 C. C. bei 0,75 M.

Diefs entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	56,10	— 55,45	— 56,38
Wasserstoff . . .	2,71	— 2,38	— 2,66
Stickstoff	„	— 10,67	— 10,91.

Wegen der compacten Beschaffenheit dieser Materie ist der Kohlenstoff nur schwer vollkommen zu verbrennen; vernachlässigt man die zweite Analyse, in welcher die Verbrennung wahrscheinlich unvollständig war, so stimmen die beiden anderen recht gut mit folgender Zusammensetzung:

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
12 At. Kohlenstoff	917,22 —	56,21 —	56,10 —	56,38
6 „ Wasserstoff	37,44 —	2,30 —	2,71 —	2,66
2 „ Stickstoff	177,04 —	10,85 —	10,67 —	10,91
5 „ Sauerstoff	500,00 —	30,64 —	30,52 —	30,05
	1631,70 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Ich habe schon erwähnt, dafs sich bei der Bildung dieses Körpers auch Ammoniak und Kohlensäure erzeugt.

Digitized by Google

Unterwirft man die von der braunen, durch Salzsäure gefällten Materie getrennte Flüssigkeit der Destillation, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd in der Wärme zu Metall reducirt; mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, riecht sie nach Ameisenäther. Aufserdem glaubte ich, an dieser Flüssigkeit auch einen schwachen Geruch nach Blausäure zu bemerken, obschon ich deren Gegenwart nicht bestimmt nachweisen konnte.

Man kann die Bildung dieser Produkte in soweit erklären, als 2 Atome Nitronaphtalis plus 1 At. Wasser, die Elemente von 1 At. der braunen Materie, 4 At. Blausäure, 1 At. Ameisensäure und 6 At. Kohlensäure enthalten, und dafs die Blausäure bei Gegenwart von Wasser und überschüssigem Kali in der Wärme sich in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt.

$$C_{40}\,H_{22}\,N_{12}\,O_{25} \begin{cases} C_{40}\,H_{20}\,N_{12}\,O_{24} = 2 \text{ At. Nitronaphtalis.} \\ H_2\quad\;\; O \;\; = 1 \text{ „ Wasser.} \end{cases}$$

$$C_{40}\,H_{22}\,N_{12}\,O_{25} \begin{cases} C_{24}\,H_{12}\,N_4\,O_{10} = 2 \text{ At. d. braunen Materie.} \\ C_8\;\; H_8\;\; N_8 \;\;\; = 4 \text{ „ Blausäure.} \\ C_2\;\; H_2\;\;\; O_3 \;\; = 1 \text{ „ Ameisensäure.} \\ C_6\;\;\;\;\;\;\; O_{12} = 6 \text{ „ Kohlensäure.} \end{cases}$$

Nitronaphtalinsäure.

Diese Säure ist in dem in Wasser löslichen Antheil von der Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure enthalten. Ich weifs nicht, welche Umstände ihre Bildung begünstigen, noch zu welchem Zeitpunkt der Behandlung man am meisten davon erhält. Ich erhielt immer nur eine sehr geringe Menge und glaube, dafs sie sich eher beim Beginn der Operation erzeugt, also vor dem Zeitpunkt, wo alles Naphtalin in Nitronaphtales umgewandelt ist. Sie ist in der wässrigen Auflösung von einer harzartigen Materie begleitet, die für

sich allein in Wasser nicht löslich, aber sehr leicht in einer sauren Flüssigkeit löslich ist. Ich trennte sie davon, durch Verdampfen der Auflösung zur Trockene und Zusatz von etwas kaltem Wasser. Der gröfste Theil der Nitronaphtalinsäure bleibt als schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver zurück; die geringe Menge von Salpetersäure, die in der rückständigen Masse geblieben ist, reicht hin, die harzartige Materie aufzulösen. Die Nitronaphtalinsäure krystallisirt, nach dem Auflösen in kochendem Wasser, beim Erkalten in schönen, blafsgelben, durchsichtigen Krystallen, welche einem rhomboidalen Prisma ähnlich sind; die Flächen sind aber so gestreift, dafs diefs nicht sicher zu erkennen ist. Man reinigt sie durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether.

Schüttelt man die Auflösung der harzartigen, von der Nitronaphtalinsäure abgeschiedenen Materie mit Aether, so wird sie von dem Aether fast ganz aufgenommen, welcher damit eine gelbe Flüssigkeit bildet, die, je nach dem Verhältnifs des Aethers, auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmt oder darin zu Boden sinkt. Beim Verdampfen der wässrigen Auflösung erhält man von Neuem Krystalle von Nitronaphtalinsäure, die durch Krystallisation gereinigt werden.

Die Nitronaphtalinsäure löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether; beim Verdampfen des Aethers bildet sie deutliche, aber ziemlich kleine Krystalle, von der Form eines rhomboidalen Prisma's, mit Abstumpfungen auf zwei entgegengesetzten Kanten des Prisma's, dessen Grundflächen so genähert sind, dafs die Krystalle kleine, verlängerte sechsseitige Blättchen bilden. Selbst die aus einer wässrigen Auflösung erhaltenen Krystalle scheinen kein Krystallwasser zu enthalten; sie bleiben bei 100° vollkommen durchsichtig.

Digitized by

Beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt die Säure und zersetzt sich dann unter Bräunung und Entwickelung von reizend riechenden Dämpfen; erhitzt man rasch, so entzünden sich diese Dämpfe mit rother Flamme, indem sich viel Kohle absetzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Resultate:

I. 0,427 gaben 0,706 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

0,674 gaben bei 15° C. und 0,73 M. B. 36,46 C. C. Stickgas = 35,02 C. C. bei 0° und 0,76 M.

II. 0,402 gaben 0,656 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

0,379 gaben bei 16° und 0,75 M. B. 21,14 C. C. Stickgas = 19,97 bei 0° und 0,76 M.

Hieraus entwickelt sich folgende Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
16 At.	Kohlenstoff	1222,96 — 45,94 —	45,73 —	45,12
10 „	Wasserstoff	62,40 — 2,35 —	2,55 —	2,51
2 „	Stickstoff	177,04 — 6,65 —	6,59 —	6,68
12 „	Sauerstoff	1200,00 — 45,06 —	45,13 —	45,69
		2662,40 — 100,00 —	100,00 —	100,00.

In dem Silber- und Barytsalz findet man, dafs 2 At. fixer Base 2 At. Wasser der krystallisirten Säure vertreten, ihre Formel mufs daher durch $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_{10} + 2\ Ag\ O$ ausgedrückt werden.

Die geringe Menge von Nitronaphtalinsäure, welche ich erhalten konnte, erlaubte mir keine ausführliche Untersuchung ihrer Salze; ich habe nur die Salze dargestellt, welche zur Feststellung der Zusammensetzung der Säure dienen konnten.

Die Nitronaphtalinsäure löst sich leicht in Ammoniak; die kochend gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten dünne, farblose, perlmutterglänzende, dem Naphtalin ähnliche Blättchen ab. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und ziemlich löslich in Alkohol.

Nitronaphtalinsaures Silberoxyd, $C_{16} H_6 N_2 O_{10} + 2 AgO$. Schlägt sich als weifses, in Wasser unlösliches Pulver nieder, wenn man eine kochendheifse Auflösung von nitronaphtalinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Beim Erhitzen zersetzt es sich rasch, mit schwacher Explosion, so dafs es, zur Bestimmung des Atomgewichts in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt werden mufs.

0,302 gaben 0,199 Chlorsilber = 0,161 Silberoxyd.
0,4105 „ 0,335 Kohlensäure und 0,032 Wasser.
0,4765 „ 10,71 C. C. Stickgas bei 0° und 0,76 M. B.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff .	1222,96	— 22,90	—	22,56
6 „ Wasserstoff .	37,44	— 0,70	—	0,86
2 „ Stickstoff . .	177,04	— 3,31	—	2,85
10 „ Sauerstoff .	1000,00	— 18,73	—	20,42
2 „ Silberoxyd .	2903,22	— 54,36	—	53,31
	5340,66	— 100,00	—	100,00.

Basisch nitronaphtalinsaures Bleioxyd; $C_{16} H_6 N_2 O_{10} + 4 PbO$. — Das neutrale Salz konnte ich nicht erhalten. Gieſst man essigsaures Bleioxyd in eine Auflösung von nitronaphtalinsaurem Ammoniak, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen ein gelblich weisses, in Wasser unlösliches Pulver bildet. Es zersetzt sich ebenfalls rasch beim Erhitzen, man kann es aber durch Schwefelsäure zerlegen. Der Stickstoff wurde nicht darin bestimmt.

I. 0,475 gaben 0,443 schwefels. Bleioxyd = 0,326 Bleioxyd.
II. 0,310 „ 0,302 „ „ = 0,2186 „
0,8645 „ 0,490 Kohlensäure und 0,042 Wasser.

Diefs entspricht:

Digitized

			berechnet.	gefunden.
16 At.	Kohlenstoff	1222,96 —	15,23 —	15,67
6 „	Wasserstoff	37,44 —	0,46 —	0,54
2 „	Stickstoff	177,04 —	2,21 —	„
10 „	Sauerstoff	1000,00 —	12,48 —	„
4 „	Bleioxyd	5578,00 —	69,59 —	68,60 — 70,52.
		8015,44 —	100,00.	

Nitronaphtalinsaurer Baryt, $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_{10} + 2\,Ba\,O$. Aus einem unrichtig angestellten Versuche schlofs ich, dafs dieses Salz in Wasser ziemlich löslich sey; ich versuchte daher, es durch Kochen von kohlensaurem Baryt mit einer Auflösung von Nitronaphtalinsäure darzustellen. Der nitronaphtalinsaure Baryt bildet sich zwar, er bleibt aber völlig unlöslich, selbst beim Kochen mit überschüssiger Nitronaphtalinsäure; er bildet alsdann ein leichtes, gelblich-weifses Pulver, welches bei 100° getrocknet kein Wasser enthält und sich in höherer Temperatur wie die vorhergehenden Salze unter Verpuffung zersetzt.

0,349 gaben, mit Schwefelsäure zersetzt, 0,2355 schwefelsauren Baryt = 44,28 pCt. Baryt. Die Formel $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_{10} + 2\,Ba\,O$ verlangt 44,00 pCt.

Die Nitronaphtalinsäure bietet ein unzweifelhaftes Beispiel einer zweibasischen Säure dar, da es unmöglich ist, ihr Atomgewicht nur halb so grofs anzunehmen, weil man alsdann in einem Atom Säure $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Aeq. Stickstoff haben würde. Es ist für den Augenblick schwierig, ihre Bildung durch Salpetersäure aus dem Naphtalin genau zu entwickeln, da sie wahrscheinlich mit der Entstehung der harzartigen Materien zusammenhängt, deren Natur schwierig auszumitteln ist.

Ich habe nun noch einige Worte über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das nitronaphtalinsaure Bleioxyd

anzuführen, eine Einwirkung, welche ich später näher untersuchen werde.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in nitronaphtalinsaures Bleioxyd, welches in Wasser zertheilt ist, so wird das Salz leicht zersetzt; es bildet sich Schwefelblei und man erhält eine farblose Flüssigkeit, die in gelinder Wärme ganz geruchlos wird, indem sie sich nur schwach trübt, von abgeschiedenem Schwefel. Ueberläfst man die filtrirte Auflösung in einem offenen oder hermetisch verschlossenen Gefäfse sich selbst, so wird sie bald gelblich und setzt nach und nach einen braunschwarzen Körper ab; dieser Körper bildet sich beim Kochen der Auflösung sehr schnell. Er hat mit der durch Einwirkung von Kali auf Nitronaphtalis entstehenden Materie die gröfste Aehnlichkeit, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure, löst sich in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Ich hatte zu wenig davon, um die Analyse zu machen.

Wenn man nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Abfiltriren des Schwefels, der Flüssigkeit sogleich essigsaures Bleioxyd zusetzt, so erhält man einen weifslichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen wie die nitronaphtalinsauren Salze verpufft.

0,260 gaben 0,226 schwefels. Bleioxyd = 0,1662 Bleioxyd.
0,450 „ 0,2965 Kohlensäure und 0,034 Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	18,22
Wasserstoff	0,84
Bleioxyd	63,94.

Diese Zahlen, welchen indessen keine volle Gültigkeit unterlegt werden kann, nähern sich folgender Zusammensetzung:

			in 100 Theilen:
16 At.	Kohlenstoff	1223 —	18,72
8 „	Wasserstoff	50 —	0,76
2 „	Stickstoff	177 —	2,71
9 „	Sauerstoff	900 —	13,77
3 „	Bleioxyd	4183 —	64,04
		6533 —	100,00.

In diesem Salze wäre hiernach eine Säure enthalten, die sich von der Nitronaphtalinsäure dadurch unterscheidet, dafs in ihr 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist. Dieß darf indessen bis jetzt nur als Vermuthung betrachtet werden. Es ist nur soviel gewifs, dafs das nitronaphtalinsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, unter Bildung einer neuen Säure, zerlegt wird, deren wässrige Auflösung eine freiwillige Zersetzung erleidet. Eine Auflösung von Nitronaphtalinsäure scheint bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung zu erfahren.

Ueber die Naphtalinsäure und ein bei ihrer Darstellung entstehendes flüchtiges Produkt;

von *Demselben.*

Ich habe in dieser Notiz nur einige Thatsachen mitzutheilen, die ich nächstens einer näheren Untersuchung unterwerfen werde. Von der Naphtalinsäure selbst kann ich nur wenig anführen, da ich sie in zu geringer Menge erhalten habe; aber ihr ganzes Verhalten wich von dem, wie es von Laurent angegeben ist, so ab, dafs ich vermuthe, ein ganz anderes Produkt in Händen gehabt zu haben; ich

Digitized by Google

werde diese Arbeit wiederholen, um mich von der Reinheit der dargestellten Säure zu überzeugen.

Das Chlorwasserstoff-Chlornaphtalis stellte ich, nach Laurent's Angabe, durch längeres Hinüberleiten von Chlorgas über geschmolzenes Naphtalin dar. Man erhält so eine butterartige, in kochendem Wasser schmelzbare Masse; durch wiederholtes Waschen mit kaltem Aether läfst sich daraus eine ölartige, grünliche Flüssigkeit abscheiden; es bleibt dann ein vollkommen weifses, krystallinisches Pulver, welches das Chlorwasserstoff-Chlornaphtalis (*Naphtalinchlorür* von Berzelius) ist. Seine Identität mit dem von Laurent so bezeichneten Produkt ergiebt sich aus folgenden Analysen:

1. 0,601 gaben 0,973 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

0,215 „ mit Aetzkalk zersetzt, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,455 Chlorsilber.

Diefs entspricht:

		berechnet.	gefunden.
20 At.	Kohlenstoff . . .	1528,70 — 44,97	— 44,72
16 „	Wasserstoff . . .	99,83 — 2,90	— 3,04
8 „	Chlor	1770,60 — 52,13	— 52,20
		3399,13 — 100,00	— 99,96.

Diese Verbindung wurde in einer mit Vorlage versehenen Retorte mit concentrirter Salpetersäure gekocht. Es entwickelten sich reichliche Dämpfe von salpetriger Säure; als diese aufhörten sich zu bilden, wurde die Destillation noch so lange fortgesetzt, bis der gröfste Theil der Salpetersäure verjagt war. Die Vorlage enthielt, neben der übergegangenen Salpetersäure, eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit, von äufserst stechendem Geruch, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Der Rückstand in der Retorte wurde in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten schied sich Naphtalinsäure in

Digitized by Google

kleinen, etwas gelblichen, krystallinischen Häufchen ab. Sie wurden in Ammoniak gelöst und die Auflösung langsam verdampft, wo saures naphtalinsaures Ammoniak in ganz farblosen, sechsseitigen Blättchen krystallisirte. Dieses Salz diente zur Darstellung des naphtalinsauren Silberoxyds, eines krystallinischen, in Wasser etwas löslichen Niederschlags.

Nach Laurent besitzt dieses, so wie die übrigen naphtalinsauren Salze, die charakteristische Eigenschaft, beim Erhitzen zu schmelzen und sich wurmförmig zu verlängern. Das von mir erhaltene Salz zeigte dieses Verhalten nicht; es schmolz beim Erhitzen und zersetzte sich rasch unter Verpuffung fast wie die nitronaphtalinsauren Salze, aber weniger heftig.

Vier Atomgewichtsbestimmungen dieses Salzes, sowohl durch Verbrennen, wie auch durch Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure angestellt, gaben mir die Zahlen 2446, — 2461, — 2516 und 2421. Diese Zahlen stimmen nicht sehr gut unter sich, sie weichen aber noch mehr von der nach der Laurent'schen Formel $C_{10} H_4 O_4 + Ag O$ berechneten ab, welche als Atomgewicht 2641 giebt.

Bei drei Analysen dieses Salzes erhielt ich im Mittel 25,07 pCt. Kohlenstoff und 1,40 Wasserstoff. Es enthält Stickstoff und entwickelt, mit Kali geschmolzen, Ammoniak; der Stickstoff konnte indessen, aus Mangel an Materie, nicht bestimmt werden. Das Mittel aus den obigen Atomgewichts-Bestimmungen ist 2461; verdoppelt man es und berechnet darnach die Verhältnisse von Kohlen- und Wasserstoff, so findet man:

Kohlenstoff	1234
Wasserstoff	60
Sauerstoff und Stickstoff	716
Silberoxyd	2903
	4922.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs das Salz auf 2 At. Basis 16 At. Kohlenstoff (1223) und 10 At. Wasserstoff (62) enthält.

Beim Verdampfen der sauren Auflösungen des naphtalinsauren Silberoxyds, woraus das Silber zur Atomgewichtsbestimmung durch Salzsäure gefällt war blieb die Naphtalinsäure in kleinen krystallinischen Blättchen zurück; sie sublimirt beim Erhitzen in einer Röhre in sehr feinen langen Nadeln und diese sublimirte Säure entwickelt beim Schmelzen mit Kali Ammoniak.

Ich habe in dieser Notiz die Bezeichnung Naphtalinsäure für eine Säure beibehalten, welche wesentlich von der von Laurent beschriebenen verschieden ist. Ich hielt es für unnöthig, einen neuen Namen zu wählen, so lange ich ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften nicht vollständiger mittheilen kann.

Ich gehe nun zur Untersuchung der flüchtigen Flüssigkeit über, welche man bei der Destillation des Chlorwasserstoff-Chlornaphtales mit Salpetersäure erhält. Der gröfste Theil dieser Flüssigkeit scheidet sich unmittelbar von der Salpetersäure durch seine gröfsere specifische Schwere ab, ein anderer Theil bleibt in Auflösung; man erhält ihn durch Destillation und Aufsammeln des zuerst übergehenden Produkts. Zur völligen Reinigung wird es mit Wasser gewaschen und nochmals mit Wasser destillirt.

Die Flüssigkeit ist vollkommen farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht bei 15°, riecht aufserordentlich reizend, dem Chlorcyan ähnlich; die Dämpfe greifen die Augen heftig an. Auf Pflanzenfarben zeigt sie keine Reaction. Wasser löst nur Spuren davon auf, die indessen hinreichen, ihm seinen Geruch völlig mitzutheilen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Salpeter- und Salzsäure lösen nur sehr wenig davon auf.

Wässerige Kalilösung ist ohne Einwirkung darauf, in einer weingeistigen Kalilösung ist sie leicht löslich; der Geruch verschwindet alsdann langsam und nach einiger Zeit schlägt sich ein krystallinisches Kalisalz nieder, welches sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzt.

Unterwirft man die Flüssigkeit, mit Wasser gemengt, der Destillation, so geht sie vollständig über, während der gröfste Theil des Wassers in der Retorte bleibt; man kann sie auf diese Art im Wasserbade destilliren. Für sich allein kommt diese Flüssigkeit indessen erst über 100° ins Sieden Den Siedpunkt habe ich noch nicht genau ausgemittelt.

Die ersten Analysen dieser Flüssigkeit gelangen mir nicht; es bildete sich dabei viel Stickoxydgas. Ich erwähne hier nur die letzteren, wobei ich eine 8 — 9 Zoll lange Lage von metallischem Kupfer in der Verbrennungsröhre anbrachte.

I. 0,433 gaben 0,111 Kohlensäure und 0,007 Wasser.
II. 0,585 „ 0,149 „ „ 0,004 „
III. 0,247 „ 0,0625 „ „ 0,003 „
IV. 0,493 „ 0,817 Chlorsilber.
V. 0,257 „ 0,425 „

VI. Eine Analyse des durch Verbrennung dieser Flüssigkeit mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer erhaltenen Gasgemenges gab in 724 Vol. Gas 363 Vol. Stickgas und 361 Vol. Kohlensäure, also auf 1 At. Kohlenstoff 2 At. Stickstoff.

Man erhält hieraus folgende Zusammensetzung, worin der Wasserstoff, als nicht wesentlich, unberücksichtigt blieb:

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
1 At.	Kohlenstoff	76,43	6,97	7,08	7,04	6,99
2 „	Chlor . .	442,65	40,39	40,87	40,79	„
2 „	Stickstoff .	177,04	16,15	16,39	16,30	16,19
4 „	Sauerstoff .	400,00	36,49	35,66	35,87	
		1096,12	100,00	100,00	100,00.	

Digitized by Google

Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit läfst sich, wie mir scheint, nicht anders wie als eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Chlorkohlenstoff, $C\,Cl_2 + N_2\,O_4$ betrachten.

Da ich nicht genug von dieser Flüssigkeit besafs, um ihre Dampfdichte nach dem Verfahren von Dumas auszumitteln, so versuchte ich diefs nach der Methode von Gay-Lussac; ich fand aber, dafs die Flüssigkeit, bevor sie Dampfform annimmt, durch das Quecksilber zersetzt wird. Bringt man einige Tropfen in eine mit Quecksilber gefüllte gekrümmte Röhre, so beobachtet man in der Kälte keine Einwirkung; beim Erwärmen bildet die Flüssigkeit zuerst einen farblosen Dampf und bald bedeckt sich das Quecksilber mit einer Schichte von Chlorür; beim Erkalten bleibt eine geringe Menge Gas, welches sich nicht mehr condensirt; bei weiterem Erhitzen bildete die durch das Quecksilber noch nicht zersetzte Flüssigkeit wieder Dampf, der sich plötzlich mit schwacher Explosion zersetzte. Bei dieser Zersetzung verwandelt sich die Flüssigkeit in ein Gemenge von Chlor, Kohlensäure und Stickoxydgas. Es wird nämlich ein Theil des Gases nach und nach durch das Quecksilber, unter Bildung von Chlorür, absorbirt; bringt man eine Luftblase in das rückständige Gemenge, so entstehen sogleich rothe Dämpfe von salpetriger Säure und durch Aetzkali wird ein Antheil des Gases rasch absorbirt, während der Rest nur sehr langsam verschwindet.

Das Naphtalin, $C_{20}\,H_{16}$, kann als eine Verbindung von zwei Kohlenwasserstoffen, $C_{16}\,H_8 + C_4\,H_8$ betrachtet werden; diese Hypothese erlangt einige Wahrscheinlichkeit, wenn man die Chlorverbindungen in Erwägung zieht. Das Chlor kann, auch bei so weit als möglich getriebener Einwirkung, nur die Hälfte des Wasserstoffs im Naphtalin entziehen, indem es in Chlornaphtalos $C_{16}\,H_8 + C_4\,Cl_8$ umge-

Digitized by Google

wandelt wird; es müssen also 8 At. Wasserstoff in einem anderen Zustand der Verbindung darin enthalten seyn, als die anderen 8 Atome. Man erhält so, durch Einwirkung des Chlors, eine Reihe von Verbindungen, welche den aus der Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas hervorgehenden sehr analog sind. Durch eine energische chemische Einwirkung können die beiden elementaren Kohlenwasserstoffe von einander geschieden werden; sie gehen aber, bei ihrer Abscheidung, immer wieder neue Verbindungen ein. Ein Beispiel dieser Abscheidung haben wir in der Bildung der Nitronaphtalinsäure, welche man als ein Oxyd, $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_4 + O_6$ eines Radikals, $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_4$, betrachten kann, welches von dem Kohlenwasserstoff $C_{16}\ H_8$ sich nur darin unterscheidet, dafs es an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Untersalpetersäure enthält. Dieselbe Abscheidung beobachten wir bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Chlorwasserstoff-Chlornaphtales, $C_{16}\ H_8 + C_4\ H_8\ Cl_8$. Auf der einen Seite bildet sich Naphtalinsäure, die ohne Zweifel eine Verbindung des Radikals $C_{16}\ H_8$ oder eines durch Substitution davon abgeleiteten Radikals ist, auf der anderen Seite entsteht die Verbindung von Untersalpetersäure mit Chlorkohlenstoff, $C_4\ Cl_8 + N_8\ O_{16}$, deren Bildung sich auf zwei verschiedene Weisen erklären läfst: 1) wenn man den Körper $C_4\ H_8\ Cl_8$ als eine bloße Verbindung von drei Elementen betrachtet, die im Moment ihrer Abscheidung 4 Aeq. Wasserstoff gegen 4 Aeq. Untersalpetersäure vertauscht, 2) indem man den Körper $C_4\ H_8\ Cl_8$ als eine binäre Verbindung $C_4\ H_4\ Cl_4 + H_4\ Cl_4$ betrachtet. Durch die Einwirkung von Salpetersäure wird die Salzsäure zersetzt, indem sich Wasser, Untersalpetersäure und Chlor bildet. Das Chlor wirkt in der Siedhitze gleichzeitig mit der Salpetersäure auf den Körper $C_4\ H_4\ Cl_4$ ein und es entsteht ein Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_8$. Letzterer geht,

indem er aus seiner Verbindung mit dem Kohlenwasserstoff, $C_{16} H_8$, heraustritt, mit der Untersalpetersäure, $N_8 O_{16}$, eine neue analoge Verbindung ein. Nach dieser Annahme müfste die Bildung des Chlornaphtalos, $C_{16} H_8 + C_4 Cl_8$, der Abscheidung der beiden Carbüre vorangehen.

Ein Versuch, den ich indessen nicht weiter verfolgen konnte, zeigte mir, dafs diese Materie durch Salpetersäure wirklich, obschon schwierig, zersetzt wird und dafs sich dabei dieselbe, schon oben beschriebene flüchtige Flüssigkeit entwickelt.

Ueber die Darstellung und Bildung des Blutlaugensalzes;*)

von *Justus Liebig*.

Um eine klare Vorstellung von der Bildung des Blutlaugensalzes zu haben, ist es vor allem nöthig, sich mit seinem Verhalten und seinen Eigenschaften bekannt zu machen.

Wird trockenes Blutlaugensalz für sich in einem verschlossenen Gefäfse zum Glühen erhitzt, so zerlegt es sich in Cyankalium und in Kohlenstoffeisen unter Entweichen von Stickgas. Setzt man ein Gemenge von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali der Glühhitze aus, so entsteht Cyankalium und Eisenoxydul unter Entwickelung von Kohlensäure; setzt man dieser Mischung Kohle zu, so bleibt metallisches Eisen in der geschmolzenen Masse.

Denken wir uns das Blutlaugensalz zusammengesetzt aus zwei Cyanverbindungen, nämlich aus Cyankalium und Cyaneisen (entsprechend in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxydul), so erklärt sich die Zersetzung durch Glühhitze auf

*) Artikel aus dem 6ten Hefte von Liebig's und Poggendorff's Handwörterbuch der Chemie.

Digitized by Go

folgende Weise. Das Cyaneisen allein wird hierdurch zerlegt, der Stickstoff des Cyans entweicht, sein Kohlenstoff bleibt in Verbindung mit dem Eisen. Wird dem Blutlaugensalz kohlensaures Kali zugesetzt, so zerlegt sich das Kali mit dem Cyaneisen in Eisenoxydul und Cyankalium, das Kali giebt seinen Sauerstoff an das Eisen, das letztere sein Cyan an das Kalium ab; ist Kohle in dieser Mischung vorhanden, so wird das Eisenoxydul auf die gewöhnliche Weise reducirt. Die Zersetzung des Cyaneisens ist in diesem Falle ganz ähnlich der Zersetzung anderer Cyanmetalle, deren Metalle fähig sind, Verbindungen mit dem Kohlenstoff einzugehen. Wir kennen in dem Silber ein Metall, was ein dem Eisen ähnliches Verhalten zeigt, und diefs erklärt die sonderbare Zersetzung, welche das Cyansilber beim Glühen erleidet; für sich erhitzt, schmilzt es anfangs unter Entwickelung von Cyangas, bei einer gewissen Temperatur aber entsteht in der schmelzenden Masse eine Feuererscheinung, begleitet von einem heftigen Aufbrausen: diefs ist der Zeitpunkt, wo das noch vorhandene Cyan sich in entweichendes Stickgas und Kohle zerlegt, die sich mit dem Silber vereinigt.

Blutlaugensalz kann nach diesem wohlbekannten Verhalten, als solches, in einer glühenden Mischung, welche Kohle und kohlensaures Kali enthält, fertig gebildet nicht gedacht werden. Ueberblicken wir im Allgemeinen die Darstellung des Blutlaugensalzes im Grofsen, so haben wir in thierischen Substanzen, in getrocknetem Blute, Klauen, Hörnern, Hufen, Borsten und gewöhnlicher Pottasche die Materialien, die zu seiner Gewinnung benutzt werden. Die Pottasche wird in geschlossenen oder offenen Gefäfsen zum Flufs gebracht, und alsdann die thierischen Substanzen in möglichst trockenem Zustande eingetragen; die thierischen Materien werden entweder im natürlichen Zustande zuge-

setzt, oder sie werden vorher auf Ammoniakgewinnung benutzt, das heifst, sie werden in verschlossenen Gefäfsen der Destillation unterworfen, und nur die rückständige Thierkohle zur Blutlaugensalzgewinnung verwendet.

Das Eintragen der thierischen Substanzen in die schmelzende Pottasche verursacht ein lebhaftes Aufbrausen, eine Entwickelung von kohlensaurem und brennbaren Gasen, wodurch die schmelzende Masse aufgebläht, abgekühlt und zum Erstarren gebracht wird; das letztere mufs durch Eintragen in kürzeren oder längeren Pausen unter fortgesetztem Umrühren mit eisernen Hacken verhütet werden. Die gewöhnlichen Verhältnisse sind: gleiche Theile Pottasche und unverkohlte Thiersubstanz oder 10 Theile Pottasche auf 8 Theile Thierkohle; dieser Mischung setzt man gewöhnlich 3 bis 4 pCt. Eisenfeile zu.

Nach dem Eintragen der Thiersubstanz oder Thierkohle in die Pottasche, wird die Mischung durch ein starkes Feuer in ruhigen Flufs gebracht, im Schmelzen besitzt die Masse eine dickliche Consistenz, sie wird ausgeschöpft, sobald sie in allen ihren Theilen gleichförmig, nämlich keine unvertheilte Kohle mehr bemerkbar ist.

Die erkaltete Masse (Schmelze) wird nun in einem eisernen Kessel mit Wasser erwärmt, man läfst die erhaltene (erste) Lauge sich klären, zieht sie von dem Rückstande ab und laugt diesen zum zweiten- und drittenmale mit frischem Wasser aus. Gewöhnlich werden die schwächeren Laugen anstatt des reinen Wassers, zur ersten Lauge, nämlich zur Auslaugung der Schmelze benutzt.

Die starken Laugen werden sodann, nachdem sie sich vollkommen geklärt haben, in dem Siedkessel, bei einer 76° R. oder 95° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zu 2,7 spec. Gewicht abgedampft und in hölzernen Ständern

Digitized by Google

oder Bottichen der Krystallisation überlassen; die erhaltenen Krystalle werden zum zweitenmale umkrystallisirt.

Nach dem, was oben über das Verhalten des Blutlaugensalzes angegeben ist, enthält die Schmelze keine Spur davon; diese Thatsache läfst sich leicht und durch die einfachsten Versuche darthun. Bringt man z. B. die feingepulverte Schmelze auf einen Trichter und laugt sie aus, aber nicht mit Wasser, sondern mit Branntwein, so findet man in der durchgehenden klaren Flüssigkeit nur Cyankalium und keine Spur von Blutlaugensalz; in dem ausgelaugten Rückstand ist man nach der Hand ebensowenig im Stande durch siedendes Wasser Blutlaugensalz auszuziehen. Wenn man aber die weingeistige Lösung mit dem ausgelaugten Rückstand wieder zusammenbringt und eine zeitlang in gelinder Wärme digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, es bildet sich Blutlaugensalz.

Hieraus geht evident hervor, dafs das Blutlaugensalz erst bei der Auflösung der Schmelze gebildet wird und zwar durch die Einwirkung der löslichen Bestandtheile der Lauge auf den unlöslichen Rückstand der Schmelze.

Das Verhalten des Cyankaliums zum Eisen und zu gewissen Verbindungen des Eisens erklärt die Entstehung des Blutlaugensalzes auf eine höchst einfache Weise.

Das Cyankalium selbst entsteht beim Zusammenbringen von schmelzender Pottasche mit stickstoffhaltigen animalischen Substanzen auf zweierlei Weise.

Wird gewöhnliche Holzkohle, mit kohlensaurem Kali gemengt, einer hohen Temperatur ausgesetzt, so erhält man bekanntlich Kalium, was in Dampfgestalt übergeht und in Vorlagen verdichtet werden kann; dem Kali und der Kohlensäure, beiden wird in diesem Procefs Sauerstoff entzogen, das Kali wird zu Kalium, die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt. Seitdem man diese Zersetzungsweise kennt,

Digitized by Google

wird kaum noch der frühere Weg zur Darstellung des Kaliums gewählt.

Nehmen wir nun Kalium und erhitzen es mit verkohltem Blut, so schmilzt es zu einer klaren Salzmasse zusammen, welche freie Kohle und reines Cyankalium enthält. Durch die Einwirkung des Kaliums auf das verkohlte Blut wird ihm aller Stickstoff und eine gewisse Menge Kohlenstoff entzogen, beide treten zu Cyan zusammen, was mit dem Kalium eine Verbindung eingeht.

Alle Thiersubstanzen enthalten ein weit gröfseres Verhältnifs Kohlenstoff, als das Cyan; sie können betrachtet werden, als Verbindungen von Cyan mit Kohlenstoff. Das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff im Cyan ist wie 1 Aeq. von dem ersteren zu 2 Aeq. des andern; in Klauen, Haaren, Blut und Horn ist das Verhältnifs wie 1 : 6, sie enthalten also drei Mal so viel Kohlenstoff, als zur Bildung des Cyans nöthig ist. Schmelzen wir diese Thiersubstanzen mit kohlensaurem Kali in einer hohen Temperatur zusammen, so wird der freie Kohlenstoff das Kali und die Kohlensäure reduciren, es wird Kohlenoxyd und Kalium entstehen, welches letztere durch seine Wirkung auf die vorhandene Stickstoffkohle Cyan bildet, mit dem es in Verbindung bleibt. Die geschmolzene Masse enthält demnach Cyankalium und unzersetztes kohlensaures Kali.

Dieſs ist aber nicht die einzige Art, wie Cyankalium entstehen kann, es entsteht nämlich ebenfalls in grofser Menge, wenn Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali geleitet wird; die Art und Weise, wie es sich in diesem Falle bildet, erklärt sich einfach aus dem Verhalten von Ammoniakgas zu Kohle allein, denn dieses Gas, wenn man es über glühende Holzkohle leitet, wird vollständig zersetzt in Wasserstoffgas und Blausäure, es treten zu seinen Elementen 2 At. Kohle, die sich damit

Ammoniak. Kohle.
zu der genannten Verbindung vereinigen. $N_2 H_6 + C_2 =$
Blausäure. Wasserstoffgas.
$C_2 N_2 H_2 + H_4$. (Langlois, Kuhlmann, J. L.)

Die Blausäure zerlegt nun das glühende kohlensaure Kali in Cyankalium, Wasser und freie Kohlensäure.

Wenn aber thierische Substanzen im natürlichen Zustande in schmelzendes kohlensaures Kali getragen werden, so verkohlen sie sich; dieſs ist die erste Veränderung, die sie durch den Einfluſs der hohen Temperatur erfahren, ein Theil der Produkte, die sich bei ihrer Verkohlung bilden, ist flüchtig und unter diesen ist Ammoniakgas der Hauptbestandtheil. In schmelzendes Kali eingetragen, wird also in der ersten Periode eine gewisse Menge Cyankalium gebildet werden, und zwar auf Kosten des Ammoniakgases, was sich in dem glühenden Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali und den Thierstoffen entwickelt. In der letzten Periode der Schmelzung wird das Cyankalium durch die Einwirkung der Thierkohle auf das vorhandene kohlensaure Kali gebildet werden.

Es ist klar, daſs durch Anwendung von Thierstoffen, im natürlichen Zustande, eine gröſsere Quantität Cyankalium in der geschmolzenen Masse erzeugt werden muſs, als wenn sie vorher verkohlt werden, eine Erfahrung, welche den Fabrikanten von Blutlaugensalz wohl bekannt ist.

Ueber die Art, wie Cyankalium in diesem Processe gebildet wird, kann man bei dem Vorhergehenden keinen Zweifel hegen; es ist ganz gleichgültig, ob in der schmelzenden Masse Eisen vorhanden ist oder nicht; es hat keinen Einfluſs auf seine Entstehung, wohl aber ist das Eisen unbedingt nöthig zur Verwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz; wie diese Verwandlung vor sich geht, ergiebt sich von selbst aus dem Verhalten einer Auflösung von Cyan-

Digitized by Google

kalium zum Eisen, zu Eisenoxyden und zu Schwefeleisen. Dieses Verhalten ist an und für sich von grofsem Interesse und eine Entwickelung desselben hier ganz an ihrem Platze.

Wenn man reines metallisches Eisen mit einer mäfsig starken Auflösung von Cyankalium in einer Retorte übergiefst und gelinde erwärmt, so sieht man das Eisen sich auflösen mit allen Erscheinungen, die seine Auflösung in Säuren begleiten, es löst sich nämlich auf, unter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird stark alkalisch und giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Blutlaugensalz; die Mutterlauge enthält ätzendes Kali. Bei dieser Bildung von Blutlaugensalz wird also Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff an Kalium tritt, das mit dem Kalium verbundene Cyan vereinigt sich mit Eisen. 3 Atom Cyankalium lösen 1 At. Eisen auf, es entsteht 1 At. Blutlaugensalz und 1 At. Kali.

$$3\,(Cy_2\,K) + H_2O + Fe = 3\,Cy_2, Fe, 2\,K + KO + H_2.$$

Uebergiefst man metallisches Eisen mit einer Auflösung von Cyankalium und setzt diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so zieht die Flüssigkeit mit aufserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft an, der an Kalium tritt, dessen Cyan sich mit Eisen vereinigt, was von der Flüssigkeit aufgenommen wird; die Auflösung des Eisens geschah bei dem ersten Versuch unter Mitwirkung des Sauerstoffs des Wassers, bei dem andern unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Cyankalium zusammengebracht, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit einem Ueberschufs von Cyankalium vollständig zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, welche Blutlaugensalz und schwefelsaures Kali enthält. Theilt man die Auflösung des Cyankaliums, die man mit etwas Aetzkali versetzt hat, in drei Theile, fällt

Digitized by Go

den einen Theil vollständig mit schwefelsaurem Eisenoxydul, giefst nachher die zwei andern Theile Cyankalium hinzu, so löst sich der Niederschlag zu einer völlig klaren Flüssigkeit wieder auf.

$$3\,Cy_2,\ 3\,K + SO_3,\ FeO = 3\,Cy_2,\ Fe,\ 2\,K + SO_3,\ KO.$$

Bei dieser Zersetzung tauschen Eisenoxydul und Cyankalium ihre Bestandtheile, ein Drittel des Kaliums tritt an die Stelle des Eisens in dem Eisenvitriol, das Eisen nimmt seinen Platz ein.

Am raschesten und schnellsten löst sich Schwefeleisen (FeS) in Cyankalium auf, 1 At. Schwefeleisen wird von 3 At. Cyankalium vollständig aufgenommen, die Flüssigkeit enthält Blutlaugensalz und Schwefelkalium.

$$3\,Cy_2,\ 3\,K + SFe = 3\,Cy_2,\ Fe,\ 2\,K + SK.$$

Alle diese Vorgänge erleiden nicht die geringste Aenderung, wenn das Cyankalium gemischt ist, mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali. Wenn eine dieser Substanzen dem Cyankalium zugesetzt wird, so löst es, nach wie vor, metallisches Eisen, Eisenoxydul und Schwefeleisen auf und es verwandelt sich in Blutlaugensalz. Wenden wir dieses Verhalten auf die Fabrikation des Blutlaugensalzes an, so ist es klar, dafs wir in der zusammengeschmolzenen Masse von Thierstoffen mit Pottasche, alle Bedingungen zur Verwandlung, wenn auch nicht von allem, doch von einem gewissen Theile des Cyankaliums in Blutlaugensalz vereinigt vorfinden. Die angewandte Pottasche enthält 12 bis 16 pCt. schwefelsaures Kali, was durch die Einwirkung der Kohle in der Rothglühhitze in Kaliumoxyd und doppelt Schwefelkalium zerfällt.

$$2\,SO_3,\ 2\,KO + 4\,C = 2\,S + K;\ KO + 3\,CO_2,\ CO.$$

Das doppelt Schwefelkalium, in Berührung mit dem zugesetzten metallischen Eisen, oder mit den Wänden des Schmelzgefäfses, löst 1 At. metallisches Eisen auf und bildet damit eine leicht schmelzbare Verbindung, die sich in der

Digitized by Google

ganzen schmelzenden Masse vertheilt. Es ist wohl bekannt, dafs die eisernen Schmelzgefäfse aufserordentlich leiden; in 10 bis 12 Operationen werden ihre zolldicken Wände durchlöchert, diese Durchlöcherung rührt, wie oben erwähnt, von der Einwirkung des gebildeten Schwefelkaliums her; hat man metallisches Eisen der Masse zugesetzt, so verwandelt sich dieses ebenfalls in Schwefeleisen.

Es ist nun klar, dafs wenn die geschmolzene Masse Schwefeleisen in hinreichender Menge enthält, um alles Cyankalium in Blutlaugensalz zu verwandeln, so wird beim Uebergiefsen mit Wasser und Erwärmen das Schwefeleisen sich lösen, das Cyankalium wird in Blutlaugensalz übergehen, was man durch Abdampfen und Krystallisation, ohne den geringsten Verlust zu erleiden, erhält. Dieses Salz wird durch Aetzkali und kohlensaures Kali in der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Schwefelkalium; letzteres bleibt vollständig in der Mutterlauge.

Dieser Hauptbedingung, um alles Cyankalium aus der Schmelze als Blutlaugensalz zu erhalten, wird in der Fabrikation nie Genüge geleistet; man erhält 8 — 10, im Maximum 15 pCt. an Blutlaugensalz, während man 30 — 35 pCt. erhalten müfste.

Fragen wir nun, was mit dem Cyankalium in der Blutlauge geschieht, wenn wir ihm diejenige Quantität Eisen nicht geben, die es bedarf, um in Blutlaugensalz überzugehen, so ist es klar, dafs es sich beim Verdampfen der Lauge durch die Einwirkung des freien Kali's zerlegen mufs. Man weifs, dafs Cyankalium sich, mit Aetzkali erwärmt, gerade so zerlegt, wie die Blausäure, wenn sie mit einer starken Säure im Uebermafse erwärmt wird, indem die Bestandtheile des Wassers hinzutreten, spaltet sich das Cyan, sein Stickstoff bildet Ammoniak, sein Kohlenstoff Ameisensäure

Digitized by Google

$$C_2\ N_2\ K, + 4\ H_2O = C_2\ H_2\ O_3 + K\ O + N_2\ H_6.$$

Das nicht in Blutlaugensalz verwandelte Cyankalium in der Blutlauge wird durch das frei vorhandene Kali zerlegt werden in Ammoniak, was sich durch seinen Geruch zu erkennen giebt und in ameisensaures Kali, was in die Mutterlauge übergeht. Wir können nun dieses frei vorhandene Cyankalium auf mannigfaltige Weise in Blutlaugensalz überführen, d. h., seine Umsetzung verhindern, wenn wir vor dem Verdampfen das fehlende Eisen zusetzen.

Wir können diefs bewirken, wenn wir die Auflösung mit metallischem Eisen oder mit Schwefeleisen erhitzen, wir werden in diesem Fall in der Mutterlauge Aetzkali oder Schwefelkalium haben, die ohne zersetzenden Einflufs auf das Blutlaugensalz sind. Am besten ist es immer, die Blutlauge zum Sieden zu erhitzen und eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zuzusetzen, bis ein bemerkbarer schwarzer Niederschlag entsteht, der beim Sieden nicht mehr verschwindet; es entsteht in diesem Fall auf Kosten des vorhandenen Schwefelkaliums Schwefeleisen, was sich in dem Cyankalium löst; die Mutterlauge enthält, nachdem alles Blutlaugensalz auskrystallisirt ist, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium.

Auf die so eben erwähnte Art läfst sich also alles vorhandene Cyankalium ohne den geringsten Verlust als Blutlaugensalz gewinnen, allein in der Schmelzung selbst erleidet man bei Mangel an Eisen einen beträchtlichen Verlust an Cyankalium, dem durch alle diese Verfahrungsweisen nicht vorgebeugt wird. Dieser Verlust wird durch die Bildung von Schwefelcyankalium herbeigeführt.

Durch die Einwirkung von Kohle auf schwefelsaures Kali in der Rothglühhitze entsteht, wie oben erwähnt, Doppeltschwefelkalium und diese Verbindung kann mit Cyankalium nicht zusammengeschmolzen werden, ohne eine Zer-

Digitized by Google

setzung zu erleiden; dieses Doppeltschwefelkalium giebt Schwefel an das Cyankalium ab, was in Schwefelcyankalium hierdurch übergeführt wird; wenn aber die Mischung hinreichend Eisen enthält, um den Schwefel gänzlich in Beschlag zu nehmen, der sich mit dem Cyankalium zu Schwefelcyankalium vereinigen würde, so wird seine Bildung verhindert. Das Schwefelcyankalium selbst verwandelt sich durch Eisen in hohen Temperaturen in Schwefeleisen und in Cyankalium und in dem gesteigerten Zusatz von Eisen zu der schmelzenden Masse, hat man nicht nur ein ganz einfaches Mittel, um die Bildung von Schwefelcyankalium zu verhüten, sondern man erfüllt damit noch überdiefs die Hauptbedingung zur Entstehung des Blutlaugensalzes, indem beim Uebergiefsen und Behandeln der Schmelze mit Wasser, Schwefeleisen in mehr als hinreichender Menge zur Auflösung sich darbietet.

Je nach dem Gehalt der Pottasche an schwefelsaurem Kali hat man 12 bis 20 pCt. metallisches Eisen der Schmelze zuzusetzen um die Bildung des Schwefelcyankaliums zu verhüten. Läfst sich die Gegenwart von diesem Salze in der Mutterlauge nachweisen, so mufs der Zusatz von Eisen vermehrt werden.

In dem Vorhergehenden hat man alle Bedingungen zur vortheilhaftesten Fabrikation des Blutlaugensalzes, nur eine davon soll noch erwähnt werden, obwohl sie nur in seltenen Fällen erfüllt werden kann. Diefs ist nämlich der gänzliche Abschlufs der Luft beim Schmelzen.

Cyankalium kann nämlich an der Luft nicht im Flusse erhalten werden, ohne augenblicklich Sauerstoff anzuziehen und in cyansaures Kali überzugehen, diese Sauerstoffabsorbtion wird beschleunigt, wenn seine Oberfläche durch sein Gemenge mit fremden Substanzen vergröfsert wird. In England geschieht die Schmelzung in verschlossenen, in Deutschland und Frankreich in offenen Gefäfsen, an manchen

Digitized by Google

Orten in Flammöfen; in den letzteren wird, wie sich von selbst versteht, die gröfste Menge cyansaures Kali gebildet.

Es entsteht ferner cyansaures Kali durch Einwirkung des gebildeten Cyankalium's auf das in der schmelzenden Pottasche unzersetzt vorhandene schwefelsaure Kali, was hierdurch zum Theil in Schwefelkalium übergeführt wird.

Dieses Salz zersetzt sich beim Erwärmen seiner Auflösung in kohlensaures Kali und entweichendes Ammoniak. Das beim Verdampfen freiwerdende Ammoniak rührt demnach von zwei Ursachen her, entweder von der Zersetzung des Cyankaliums in ameisensaures Kali und Ammoniak, oder von der Zersetzung des cyansauren Kali's in Kohlensäure und Ammoniak; die Zersetzung des ersteren ist durch Hinzufügung von Eisen, die des andern durch Abhaltung von Luft zu vermeiden.

Ueber die Bleichsalze;

von *M. Dettmar*.

Es ist vor einiger Zeit von Millon (diese Annalen Bd. XXXII. S. 120) eine Notiz über die Constitution der Bleichsalze bekannt gemacht worden, nach welcher die gewöhnlichen Ansichten unvereinbar sind mit der Zusammensetzung einiger von ihm erhaltenen Verbindungen.

Nach der herrschenden Vorstellung enthalten die Bleichsalze unterchlorige Säure neben Chlormetallen, und eine Kalkmilch, die man mit Chlor gesättigt hat, enthält Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk, beide zu gleichen Atomgewichten. Die unterchlorige Säure enthält 1 Atom Sauerstoff auf 1 Aeq. Chlor, sie ist in den Bleichsalzen mit 1 Aeq. Kalk vereinigt. Wenn Chlor mit Kalk zusammenkommt, so wird 1 Aeq. Kalk zerlegt in Chlorcalcium und

Digitized by Google

unterchlorige Säure, die mit einem anderen Aeq. Kalk sich vereinigt. Die Verbindung enthält hiernach:

$Cl_2 O + Ca O$ unterchlorigsauren Kalk

$Cl_2 + Ca$ Chlorcalcium.

Denken wir uns den Sauerstoff der unterchlorigen Säure übertragen auf das Calcium des Chlorcalciums, so haben wir in der Flüssigkeit in Summa 2 Aeq. (4 Atome) Chlor auf 2 At. Kalk oder 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Kalk.

Von der Ansicht ausgehend, dafs das wirkliche Vorhandenseyn der unterchlorigen Säure in diesen Salzen nicht erwiesen ist, und gestützt auf die besondere Betrachtungsweise, welche Walter der Chlorchromsäure unterlegt hat, glaubt nun Millon den Beweis führen zu können, dafs die Bleichsalze eine den Hyperoxyden analoge Constitution besitzen.

Die Chlorchromsäure kann als eine Verbindung von Chromsäure mit Chromchlorid, aber auch, und zwar viel einfacher, als Chromsäure betrachtet werden, in welcher das dritte Atom Sauerstoff ersetzt sich findet durch 1 Aeq. Chlor; $Cr O_2 + Cl_2$.

In dieser Weise denkt sich nun Millon die Bleichsalze zusammengesetzt. Die Oxyde des Calciums, Natriums und Kaliums nehmen, das erstere in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd, die beiden letzteren beim Glühen in Sauerstoffgas, noch mehr Sauerstoff auf und bilden Hyperoxyde. Das Calciumoxyd ist $Ca O$, das Hyperoxyd $Ca O + O$. Dieses zweite Atom Sauerstoff ist nun nach Millon vertretbar durch Chlor, in der Art also, dafs wenn Chlor mit Kalkhydrat zusammenkommt, so verbindet es sich ganz einfach mit dem Kalk, ohne ihn in seiner Constitution zu ändern.

Der Bleichkalk ist hiernach also in der That ein Chlorkalk, und nicht, wie man annimmt, ein Gemenge von Chlorcalcium mit unterchlorigsaurem Kalk. Schwerlich würde

Digitized

diese Ansicht, nach der wohlbewiesenen Existenz der unterchlorigen Säure, und nach ihrem bekannten Verhalten, als etwas mehr wie eine neue, nicht sehr wahrscheinliche Vorstellungsweise angesehen worden seyn, wenn Millon zur Stütze derselben nicht folgende Erfahrung als erweisende Thatsache geltend gemacht hätte:

Die Hyperoxyde des Kaliums und Natriums haben nämlich eine ungleiche Zusammensetzung, das erstere enthält auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Sauerstoff, das letztere nur 1 Aeq. Sauerstoff, das eine ist KO + 2O, das andere, nach Millon, NaO + O. Wenn nun bei der Bildung der Bleichsalze Verbindungen entstehen, die ihren Hyperoxyden ähnlich zusammengesetzt sind, so müfste das Bleichkali doppelt so viel Chlor binden wie das Bleichnatron, eben weil es in seinem Hyperoxyd doppelt soviel Sauerstoff aufnimmt *).

Dieſs hat sich denn auch, wie Millon sagt, in seinen Versuchen so herausgestellt: 1 Aeq. Kali nahm doppelt soviel Chlor auf wie 1 Aeq. Natron.

Diese Behauptung, denn sie ist durch keine Zahlenresultate verbürgt, war leicht einer Prüfung zu unterwerfen, womit ich mich in dem chemischen Laboratorium zu Gieſsen beschäftigt habe.

Die untenfolgenden Versuche sind angestellt um die Menge von Chlor auszumitteln, welche gleiche Aequivalente Kali und Natron in ihren wässrigen verdünnten Lösungen aufzunehmen und zu binden vermögen. Die kohlensauren Salze dieser Basen wurden im Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt, dieſs letztere geschah gewöhnlich auf die Weise, daſs man drei bis vier groſse Flaschen mit reinem trockenem Chlorgas anfüllte und die Flüssigkeit

*) Da das Natriumhyperoxyd nach Gay-Lussac und Thenard aus 2 At. Natrium und 3 At. Sauerstoff besteht, so müfste das Chlor im Bleichnatron sich zu dem des Bleichkali's verhalten, wie 1 : 4.

dann in die erste Flasche goss und damit schüttelte, so lange noch Absorbtion bemerkbar war; sie wurde sodann in die zweite Flasche mit Chlorgas gegossen und wieder geschüttelt und auf diese Weise eine vollkommen gesättigte Auflösung erhalten; sie war gewöhnlich gelb gefärbt von freiem Chlorgas, was man anfänglich durch Schütteln mit Luft wieder austrieb.

Das in der Auflösung erhaltene Bleichsalz wurde mit Aetzammoniak vermischt und erwärmt, sodann mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; aus einer andern Portion wurde das Natron ausgemittelt. Das mit Chlor gesättigte kohlensaure Alkali enthielt in den meisten Versuchen nur Spuren von Kohlensäure, gewöhnlich war es ganz frei davon. Die folgenden Analysen wurden mit Bleichflüssigkeit von verschiedenen Bereitungsarten angestellt.

I.	12,097	Grm. Flüssigkeit	gaben	0,704 Chlornatrium
	9,612	„	„	1,315 Chlorsilber.
II.	31,817	„	„	0,774 Chlornatrium
	19,042	„	„	1,248 Chlorsilber
	30,782	„	„	0,058 kohlens. Baryt.
III.	37,577	„	„	2,734 schwefels. Natron
	20,052	„	„	3,032 Chlorsilber
	41,700	„	„	0,148 kohlens. Baryt.
IV.	40,480	„	„	2,054 schwefels. Natron
	20,373	„	„	2,265 Chlorsilber.

Auf 100 Gewichtstheile Flüssigkeit berechnet, geben diese Analysen folgende Verhältnisse:

	I.	II.	III	IV.
Natron	3,101	1,206	3,188	2,223
Chlor	3,244	1,567	3,622	2,743.

Das Natron und Chlor auf 100 Theile berechnet:

Natron	47,88	45,26	46,81	44,76
Chlor	52,12	54,74	53,19	55,24
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wenn das Bleichnatron zusammengesetzt ist aus 1 Aeq.

Chlor, verbunden mit 1 Aeq. Natron, so würde man haben erhalten müssen:

	in 100 Theilen.
1 Aeq. Natron	46,91
1 „ Chlor	53,09
	100,00.

Hieraus geht auf das Befriedigendste hervor, dafs das Natron, wenn es mit Chlor gesättigt wird, ein Aequivalent Chlor aufnimmt, in der Art also, dafs es darstellen kann, einen dem Natriumhyperoxyd ähnlich zusammengesetzten Körper $Na\,O + Cl_2$, worin das zweite Atom Sauerstoff vertreten ist durch 1 Aeq. Chlor, oder ein Gemenge von unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium.

$$\left.\begin{matrix} Cl_2\,O + Na\,O \\ Cl_2 \quad + Na \end{matrix}\right\} = \left\{ 2\,Cl_2 + 2\,Na\,O. \right.$$

Vor der Ausmittelung der Quantität Chlor, welche von einer Auflösung von kohlensaurem Kali aufgenommen wird, wurde es für angemessen gehalten, die Quantität Chlor dem Gewichte nach zu bestimmen, welche ein bekanntes Gewicht Wasser bei seiner Sättigung mit Chlorgas aufnimmt, ebenso wie viel eine Auflösung von Chlorkalium an Chlorgas aufzunehmen fähig ist.

In einem Versuche wurden durch 88,555 Grm. destillirten Wassers bei 15° mehrere Stunden lang ein Strom von Chlorgas geleitet; das eintretende Chlor war vorher durch Wasser geleitet und mit Wasserdampf von 15° mithin gesättigt. Nach 5 Stunden hatten die 88,555 Grm. Wasser um 0,590 Grm. zugenommen, d. h., 100 Grm. Wasser von 15° hatten 0,663 Grm. Chlorgas aufgelöst. Diese 0,663 Grm. Chlor entsprechen 207 Kubikcentimeter im Gaszustande bei 0°, also etwas mehr als das doppelte Volum des Wassers.

Beim Umfüllen von einem Gefäfs in's andere verlor

Digitized by Google

diese gesättigte Chlorlösung eine gewisse Quantität Gas, welche auf folgende Weise bestimmt wurde. Das gewogene Chlorwasser wurde mit Aetzammoniak gemischt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silberauflösung gefällt.

		in 100 Th. Wasser.
19,797 Grm. Chlorwasser gab.	0,425 Chlorsilb.	= 0,5296 Chlor.
17,495 „ „ „	0,380 „	= 0,5358 „

100 Theile Chlorwasser enthalten im Mittel 0,5327 Chlor.

In dem Folgenden ist das Chlor bestimmt worden, was durch eine verdünnte Chlorkaliumauflösung aufgenommen wird.

2,589 Chlorkalium wurden in 38,960 Grm. Wasser gelöst und mit Chlorgas vollkommen übersättigt; das Gewicht von beiden beträgt 41,540 Grm., es hatte nach der Sättigung um 0,180 Grm. zugenommen. 38,960 Grm. reines Wasser nehmen bei der Sättigung nach dem oben beschriebenen Versuch 0,257 Chlor auf, die Chlorkaliumlösung hatte nur 0,180 Grm. aufgenommen, woraus man jedenfalls schliefsen kann, dafs das Auflösungsvermögen des Wassers sich durch den Salzgehalt vermindert hat, dafs also das Chlorkalium in Auflösung nicht mehr Chlor aufzunehmen fähig ist, als es schon enthält.

Die folgenden Versuche sind angestellt worden, um die Quantität von Chlor auszumitteln, welche unter den günstigsten Verhältnissen von dem Kali bei der Bildung des Bleichsalzes aufgenommen wird, es wurde dazu einfach und doppelt kohlensaures Kali angewendet, die Flüssigkeit bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure mit Chlor übersättigt und alsdann das Chlor und Kali auf obenbeschriebenem Wege bestimmt. 0,245 Grm. kohlensaures Kali wurden in 96,495 Grm. Wasser gelöst und diese Flüssigkeit mit Chlor übersättigt. Das Gewicht beider zusammen beträgt 105,74 Grm., es hatte nach der Sättigung um 3,78 Grm. zugenommen; es sind ausgeschieden worden 2,851 Grm. Kohlensäure

deren Gewicht hinzugefügt für aufgenommenes Chlor 6,631 Grm. giebt.

1 Aeq. Kali = 590 haben mithin aufgenommen 612 Chlor. Wenn 590 Kali sich mit 1 Aeq. Chlor verbinden, nehmen sie 442 Chlor auf, es sind aber 612 Chlor aufgenommen worden, also mehr wie zwei Atome und etwas weniger wie drei. Die genauere Analyse gab folgende Verhältnisse:

Von der eben erwähnten Flüssigkeit lieferten 23,020 Grm. — 5,045 Chlorsilber. Dieſs giebt für 100 Theile Flüssigkeit 5,20 Chlor.

28,113 der nämlichen Flüssigkeit lieferten 2,077 Chlorkalium; 100 Th. Flüssigkeit enthielten mithin 4,673 Kali.

Auf 4,673 Kali sind also in dieser Flüssigkeit enthalten 5,20 Chlor, dieſs giebt auf 590 Kali (1 Aeq.) 656 Chlor. Waren 3 Atome Chlor darin enthalten gewesen, so würde man auf 590 Kali 663 Chlor enthalten haben. Der gefundene Gehalt stimmt so nahe, als man nur erwarten kann, mit dem Verhältniſs KO + 3 Cl überein.

In diesem Versuche ist, wie man leicht bemerkt, das freie Chlor, was die Flüssigkeit enthielt, nicht abgezogen worden. Wird es mit dem Gehalt des Chlorwassers in Abzug gebracht, so findet man, dafs auf 1 Aeq. Kali in der Flüssigkeit enthalten sind 2,68 Atome Chlor.

In einem zweiten Versuche wurden aus einer mit Chlor übersättigten verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali erhalten:

Aus 31,302 Grm. der Flüssigkeit 0,056 kohlensauren Baryt.

Aus 31,590 Grm. der Flüssigkeit 1,229 schwefelsaures Kali für 100 Flüssigkeit 2,103 Kali.

Aus 15,034 Grm. der Flüssigkeit 1,817 Chlorsilber; ohne Abzug des Chlors, was diese 15,034 Flüssigkeit als Chlor-

wasser gelöst enthielten, giebt diese Bestimmung für 100 Theile Flüssigkeit 2,464 Chlor.

Auf 1 Aeq. Kali waren mithin in derselben enthalten 3,13 At. Chlor.

In einem dritten Versuche wurde die mit Chlorgas übersättigte Lösung von kohlensaurem Kali mit Luft so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe verlor und wasserhell geworden war.

29,19 dieser Flüssigkeit gaben 0,495 schwefelsaures Kali in 100 Theilen Flüssigkeit 0,917 Kali.

11,057 dieser Flüssigkeit gaben 0,437 Chlorsilber in 100 Theilen Flüssigkeit 0,975 Chlor.

Auf 1 Aeq. Kali waren mithin in dieser Flüssigkeit enthalten 2,88 Atome Chlor.

Mit Chlor gesättigtes Wasser wurde bis zur Farblosigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali versetzt und alsdann aufs neue mit Chlorgas übersättigt.

18,075 dieser Flüssigkeit lieferten 1,230 Chlorsilber; dieselbe Quantität enthielt 0,194 Kali.

Nach Abzug des Chlors in der wässrigen Auflösung, enthielt diese Flüssigkeit auf 1 Aeq. Kali — 2,86 At. Chlor.

In mehreren Versuchen wurde die mit Ammoniak versetzte Auflösung des Bleichsalzes, nach der Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd, durch Einleitung von Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Silberoxyd befreit, die Flüssigkeit zur Prüfung auf einen Gehalt von chlorsaurem Salz zur Trockne abgedampft und geglüht, allein in dem Rückstande war kein Chlor mehr zu entdecken, so dafs sich also keine Chlorsäure gebildet haben konnte, und kein Verlust von dieser Seite her in Rechnung zu nehmen war.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dafs das kohlensaure Kali in verdünnter Lösung gegen Chlor sich

Digitized by Go

anders verhält, wie kohlensaures Natron. Während das letztere sich unter diesen Umständen mit 1 Aeq. Chlorgas verbindet, so nimmt das Kali um die Hälfte mehr davon auf.

Diese Versuche widersprechen den Erfahrungen von Millon, denn nach ihm hätten auf 1 Aeq. Kali nicht 3 sondern 4 Atome Chlor aufgenommen werden müssen, wenn die Zusammensetzung des gebildeten Bleichsalzes der des Kaliumhyperoxyds ähnlich gewesen wäre; unter den günstigsten Verhältnissen, wenn das Chlor, was mit dem Wasser und nicht mit dem Kali verbunden war, nicht in Rechnung genommen wurde, betrug die aufgenommene Chlormenge nur in einem einzigen Versuche 0,13 mehr wie 3 Atome Chlor, und obwohl die Art und Weise, wie Millon zu seinen Resultaten gelangte, von ihm nicht angegeben ist, so kann man aus den Thatsachen, welche vorliegen, keinen andern Schluſs ziehen, als daſs das Bleichkali in seiner Zusammensetzung dem Kaliumhyperoxyd nicht ähnlich ist.

Als Thatsache steht hingegen fest, daſs das Kali mehr Chlor aufnimmt, als es aufnehmen sollte, wenn es sich damit in Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali zu gleichen Atomgewichten umsetzen würde. Diese Thatsache ist, wie ich glaube, einer einfachen Erklärung fähig.

Leiten wir Chlorgas in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wird das letztere zerlegt, es wird ihm eine gewisse Quantität Metall entzogen, was sich mit Chlor verbindet, das Eisenoxydul geht hierdurch in Eisenoxyd über; eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt unter denselben Umständen einen Niederschlag, den man als eine Verbindung von Bleihyperoxyd mit Chlorblei, oder als ein Gemenge von beiden betrachten kann; für das letztere spricht, daſs man ihm durch heiſses Wasser Chlorblei entziehen kann. Niemand hat bis jetzt noch geläugnet, daſs

das Chlor die Fähigkeit besitzt, Metalloxyde zu zerlegen und den Sauerstoff derselben abzuscheiden, auch ohne dafs dieser Sauerstoff sich zu Chlorsäure damit verbindet. Die Säuren derjenigen Basen, welche in ihren Salzen von dem Chlor zerlegt werden, diese Säuren werden offenbar abgeschieden werden, sie werden ausgeschieden, weil ein Theil des Metalloxyds in Chlormetall übergeht, was die Säure nicht bindet.

Es ist eine völlig bewiesene und anerkannte Thatsache, dafs kohlensaures Kali in seiner Auflösung mit Chlorgas gesättigt, sich in doppelt kohlensaures Salz verwandelt, und dafs von dem Augenblicke an, wo alles Kali in doppelt kohlensaures Kali übergegangen ist, sich die Flüssigkeit gelb färbt.

Woher kommt nun, kann man fragen, die gelbe Farbe dieser Flüssigkeit? Es ist klar, dafs das Kali des kohlensauren Kali's von dem Chlor zerlegt worden ist, nehmen wir an in Chlorkalium und freie unterchlorige Säure, so ist gewifs, dafs die abgeschiedene Kohlensäure und die unterchlorige Säure sich in das vorhandene kohlensaure Kali theilen werden, es wird sich unterchlorigsaures Kali und doppeltkohlensaures Kali bilden. Bei weiterem Einleiten wird Chlorgas wie Kohlensäure frei werden, welche durch ihre blofse Gegenwart eine gewisse Quantität unterchlorige Säure hindert, eine Verbindung mit dem Kali einzugehen, d. h., es wird sich in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure befinden, die Flüssigkeit mufs sich in diesem Zeitpunkte gelb färben. Bei weiterem Einleiten von Chlorgas wird eine neue Menge doppelt kohlensaures Kali zerlegt werden in Chlorkalium, unterchlorigsaures Kali und freie unterchlorige Säure. Beim Uebersättigen mit Chlorgas wird zuletzt alle Kohlensäure ausgetrieben werden, allein eine gewisse Menge unterchloriger Säure mufs stets in freiem Zustande vorhanden bleiben.

Digitized by

Bei dem kohlensauren Natron ist die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Natron nicht kräftig genug, um die gebildete unterchlorige Säure zu hindern, eine Verbindung mit dem Natron einzugehen, d. h., seine Kohlensäure vollständig auszutreiben; sie wird bei diesem vollständig ausgetrieben, ohne dafs unterchlorige Säure unverbunden und frei in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Es ist klar, dafs wenn das Kali des kohlensauren Kali's fähig ist, zersetzt zu werden durch Chlor, dafs das Kali des unterchlorigsauren Kali's eine ganz ähnliche Zersetzungsweise erfahren kann, in der Art also, dafs beim Sättigen des letzteren mit Chlorgas eine gewisse Menge unterchlorige Säure wird abgeschieden werden können, bis zuletzt die Masse derselben eine weitere Zersetzung des Kali's hindert, in der Art z. B., dafs man in einer solchen Flüssigkeit haben könnte doppelt unterchlorigsaures Kali neben Chlorkalium.

Es ist in der That bekannt *), dafs das Bleichkali mit allen seinen Eigenschaften dargestellt werden kann, nicht blofs durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Chlorgas, sondern auch von essigsaurem Kali. Eine Auflösung davon absorbirt eine aufserordentlich grofse Menge Chlor und nimmt den Geruch und alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure an, d. h., sie bleicht, riecht nicht nach Chlor, sondern nach unterchloriger Säure und ist tief gelb gefärbt. Setzt man freie Essigsäure oder eine Mineralsäure zu, so entwickelt sich unter Aufbrausen Chlorgas. Es ist hier offenbar das Kali des essigsauren Kali's von dem Chlor zerlegt worden, es ist Chlorkalium, unterchlorige Säure und Essigsäure entstanden, die sich in das noch übrige Kali theilten, d. h. eine Portion von beiden ist gebunden worden, eine andere Portion ist frei in der Flüssigkeit vorhanden.

---

*) Liebig in Poggend. Annal. Bd. XV. S. 541.

Digitized by Google

Es folgt aus dieser Thatsache unmittelbar, dafs in der Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali die Ursache aufzusuchen ist, warum eine mit Chlor übersättigte Auflösung von kohlensaurem Kali mehr Chlor aufnimmt, als eine Auflösung von kohlensaurem Natron, dafs mithin eine Auflösung von kaustischem Kali sich gegen Chlor genau so verhalten mufs, wie das Natronsalz, dafs es nämlich auf 1 Aeq. Kali nicht mehr als 1 Aeq. Chlor aufnehmen kann.

Dieſs hat sich denn auch vollständig bestätigt.

In einer 6,46 bis 6,45 pCt. Kali enthaltenden reinen Kalilauge, wurde nach der Uebersättigung mittelst Chlorgas das Kali als schwefelsaures Salz und der Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt.

I. 26,647 Grm. der angewandten Flüssigkeit gaben 2,739 schwefelsaures Kali = 5,557 pCt. Kali.

10,582 gaben 1,815 Chlorsilber = 4,231 pCt. Chlor.

II. 23,182 gaben 2,612 schwefelsaures Kali = 6,002 pCt. Kali.

15,145 gaben 2,693 Chlorsilber = 4,357 pCt. Chlor.

Nach der ersten Bestimmung nahmen 580,9 (1 At.) Kali 424,8, nach der zweiten 434,7 Chlor auf, während 442,6 gefunden werden mufsten, wenn sich 1 At. Kali mit 1 Aeq. Chlor verband.

Ueber die Salpeterbildung und insbesondere über die Ausblühung der Mauern;

von *Friedr. Kuhlmann.*

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die Salpeterbildung*) unternahm ich eine genaue Untersuchung der

*) Diese Annalen Bd. XXIX. S. 272.

Digitized by Google

Ausblühungen, welche sich auf Mauern bilden, die dem Wechsel von Trockenheit und Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Diese Ausblühungen werden gewöhnlich der Salpeterbildung zugeschrieben. Ich habe sie nirgends so häufig gesehen, als in Flandern und besonders im Frühjahre werden sie so reichlich, dafs die Theile der Mauern, die im Winter von Feuchtigkeit durchdrungen waren, ganz weifs dadurch erscheinen. Bei sehr trockenem Wetter sehen sie mehlig aus, aber gewöhnlich bestehen sie aus sehr feinen zusammengehäuften Krystallnadeln. Man beobachtet sogleich, dafs ihre Bildung vorzüglich auf dem Mörtel oder eigentlich dort statt findet, wo der Mörtel und die Steine sich berühren.

In den flander'schen Städten, wo fast alle Gebäude mit Ziegeln aufgeführt werden, bemerkt man auf der Oberfläche der Mauern schon nach wenigen Tagen die Ausblühungen, weshalb man diese nicht der Salpeterbildung zuschreiben kann. Sie bilden sich gewissermafsen ununterbrochen fort auf den der Trockne und Feuchtigkeit ausgesetzten Theilen und man findet sie noch auf Jahrhunderte alten Gebäuden.

Der Justizpalast in Lille war noch nicht vollendet und schon hatten sich die Mauern mit Ausblühungen so bedeckt, dafs sie dadurch ganz weifs erschienen. Auf der andern Seite habe ich dasselbe an dem Mauerwerk der ältesten Thore der Stadt beobachtet. Aufser dem wissenschaftlichen Interesse bietet diese Erscheinung auch noch für das praktische Leben eine beachtungswerthe Seite, worin für mich ein doppelter Grund ihrer näheren Beachtung lag.

Ich habe diese Ausblühungen von vielen Lokalitäten gesammelt und ihre analytische Untersuchung hat mich gelehrt, dafs meistens die Substanzen, welche man gewöhnlich für Produkte der Salpetererzeugung nimmt, keine Spur von salpetersauren Salzen enthalten. Sie bestehen im Allgemeinen aus schwefelsaurem und kohlensaurem Natron, welche

Digitized by Google

bald ein krystallinisches, bald ein mehliges Aussehen zeigen, in Folge eines Verlustes von Krystallwasser. Ueberall, wo die Luft beständig feucht ist, zum Beispiel in Kellern, sind diese Salze immer krystallinisch, in der Form von seidenähnlichen Anhäufungen. In den höheren Stockwerken der Gebäude sieht man die Ausblühungen meist nur unmittelbar nach dem Bau und zwar in mehliger Gestalt. Die Feuchtigkeit scheint ihre Bildung sehr zu begünstigen. Diese Resultate haben mich zu der Beobachtung einer nicht weniger merkwürdigen Erscheinung geführt, welche darin besteht, dafs der untere Theil neuer Gebäude lange Zeit hindurch beständig feucht erhalten wird durch die Ausschwitzung einer Pottaschenlösung, welche etwas Chlorkalium und Chlornatrium enthält und deren Ursprung derselbe zu seyn scheint, wie der des schwefelsauren und kohlensauren Natrons, nur dafs letztere dem Auge leichter sichtbar werden. — Nachdem ich durch vielfältige Versuche die Natur dieser Ausblühungen und Ausschwitzungen der Mauern genau kennen gelernt hatte, wandte ich meine Aufmerksamkeit auf die Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinungen. Ich habe die Erde untersucht, die zur Anfertigung der Ziegel benutzt wird, den Sand den man dem Mörtel beimengt, die Steinkohlen, welche in der Gegend meist zum Brennen der Backsteine und des Kalkes verwendet werden, endlich den gebrannten Kalk und den Stein, wie er gebrochen wird.

Am natürlichsten war es, die Quelle der Ausblühungen in dem Thone zu suchen, der zur Anfertigung der Ziegel dient, da der Thon das Resultat der Verwitterung von Thonerde haltigen Gesteinen ist, unter denen sich Feldspath und Glimmer befinden, welche beide Kali oder Natron enthalten. Diese konnten sich daher möglicherweise in wechselnder Menge darin als kieselsaure Verbindungen vorfinden. Bei der Zersetzung dieses Thones mit Baryt, fand ich aller-

Digitized by Google

dings Spuren von Kali, aber mehrere Umstände haben mich veranlafst die Meinung aufzugeben, dafs die Ausblühungen durch die Zersetzung dieser alkalischen Kieselverbindungen hervorgerufen würden; erstens weil ich nur eine sehr geringe Menge von Alkali fand, und zweitens weil es nur sehr selten ist, Ausblühungen von alkalischen Salzen auf den Ziegeln vor ihrer Anwendung zum Bauen zu beobachten. In einigen Ziegelbrennereien habe ich auf frisch verfertigten Steinen Andeutungen einer Auswitterung von schwefelsaurem Natron beobachtet, aber ich werde später zeigen, dafs diefs andern Ursachen als der Zersetzung der alkalischen Kieselverbindungen zugeschrieben werden kann. Was aber jeden Zweifel über diesen Punkt hebt und deutlich zeigt, dafs nicht in dem Alkaligehalte der Ziegel oder selbst des Sandes der Ursprung der Ausblühungen zu suchen sey, ist der Umstand, dafs sie in sehr reichlicher Menge auf der Oberfläche von Mauern beobachtet wurden, die nur aus mit Kalkmörtel verbundenen Sandsteinen aufgeführt waren, ohne Beimengung von Sand oder Thon.

Als ich die Steinkohle, welche zum Brennen der Ziegel und des Kalkes benutzt wird, untersuchte, ergab es sich gleich bei den ersten Versuchen, dafs sie die Alkalien enthalte, welche in den Ausblühungen der Mauern sich wiederfinden, und ich hielt mich überzeugt, zur vollständigen Lösung der vorliegenden Frage gelangt zu seyn. Auf den einige Zeit der Luft ausgesetzten Steinkohlen bemerkte ich an einzelnen Stellen einen weifsen krystallinischen Anflug, der einen den Mauerausblühungen ähnlichen kühlenden Geschmack besafs, ohne adstringirend zu seyn, was einen Gehalt von schwefelsaurem Eisenoxydul verrathen hätte, welches herrühren konnte von der Zersetzung der in grofser Menge in den Steinkohlen vorkommenden Schwefelkiese. Nicht alle Auswitterungen auf den Steinkohlen sind von

gleicher Beschaffenheit. Bisweilen sind sie gelblich und mehlig, diese enthalten stets schwefelsaures Eisenoxydul, welches von der Zersetzung der Schwefelkiese herrührt; bisweilen und zwar die reichlichsten enthalten keine Spur von Eisen und reagiren etwas alkalisch. Nachdem ich eine hinreichende Menge dieser letzteren gesammelt hatte, erhielt ich daraus durch wiederholte Krystallisationen vollkommen reines schwefelsaures Natron. Die beinahe zur Trockne verdampfte Mutterlauge hatte eine grünlich-blaue Farbe, welche beim Calciniren verschwand, indem die Masse dunkelgrau wurde. Beim Auflösen in Wasser hinterblieb ein schwarzes Pulver, welches sich bei der Untersuchung als reines Kobalt, frei von Eisen, erwiefs. Mit Borax geschmolzen, ertheilte es diesem eine schön blaue Farbe. — Nach diesen Resultaten blieb mir kein Zweifel, dafs die reichlichen Auswitterungen der Steinkohle aus schwefelsaurem Natron bestehen, dem eine geringe Menge von Kobaltsalz, von kohlensaurem Natron und von einem Ammoniaksalze beigemengt ist, dafs sie aber frei von Kalisalzen sind. Die gröfste Menge solcher Auswitterungen fand ich auf den Steinkohlen von Fresnes und Vieux-Condé, auf denen von Anzie und Mons sind sie seltener. Auch auf verschiedenen englischen Kohlen habe ich sie bemerkt, und ich glaube fast, dafs sie sich auf allen Steinkohlen erzeugen können. Nach Feststellung dieser Thatsachen wurde es wichtig, zu erforschen, ob die alkalische Basis, welche die Auswitterungen erzeugt, gleichmäfsig in den Steinkohlen verbreitet sey oder nicht. Es ziehen sich im Allgemeinen in jeder Richtung durch die Steinkohlen Lagen einer weifsen krystallinischen Substanz, welche ich zuerst für kohlensauren Kalk hielt, worin aber eine grofse Menge kohlensaure Magnesia enthalten ist. Es ist Dolomit, der sich an einzelnen Stellen sehr schön in Rhomboëdern krystallisirt findet. Ich suchte

zu entdecken, ob nicht auch Natron in dieser Verbindung, die durch Infiltration alle Spalten durchdrungen zu haben scheint, enthalten sey. Ich konnte es aber darin nicht in nachweisbarer Menge erkennen. Die Auswitterungen finden sich selten auf den grofsen Flächen der Bruchstücke, sondern gewöhnlich auf dem Querbruch, was zu beachten ist, wie wir gleich sehen werden. Die Auswitterungen bilden weifse parallele Linien, welche der Richtung folgen, in der die Schichten der Kohlen auf einander liegen und sie zeigen durch ihre Entfernung von einander die Dicke der Schichte an. Sie scheinen von einer Infiltration herzurühren, die zwischen die einzelnen Lagen drang. Dieſs führte mich darauf, die Kohlen in der Richtung der Auswitterungslinien zu trennen und ich fand stets zwischen den festen Schichten eine pulverige, glänzende Kohle, welche gepulverter Holzkohle sehr ähnlich sah. Diese Kohle färbt ab und läfst besser, als die feste Steinkohle, den organischen Ursprung erkennen. Ich habe die beiden mechanisch gesonderten Kohlen getrennt untersucht. Der feste Theil gab mir nur unbedeutende Mengen von Natron und Kali, während der dazwischen gelagerte pulverige Theil bei seiner Einäscherung einen so viel Alkali enthaltenden Rückstand gab, dafs sie daraus leicht die Auswitterungen der der Luft ausgesetzten Steinkohlen erklären. Es ist dabei jedoch zu bemerken, dafs man beim Ausziehen der kohligen Masse mit Wasser kein kohlensaures Natron erhält, sondern dafs dieſs erst nach der Einäscherung gelingt. Es blieb noch zu erklären übrig, warum die Auswitterungen fast vollständig aus schwefelsaurem Natron bestehen; ich glaube, dafs dieſs der Zersetzung der Schwefelkiese zuzuschreiben ist. Es entsteht hierbei Schwefelsäure und schwefelsaures Eisen, welches seine Säure an das Natron abgiebt. Auch den Kobaltgehalt mufs man gewifs von den Schwefelkiesen herleiten. Ich

Digitized by Google

habe aber nicht immer diesen Bestandtheil gefunden, was unstreitig davon herrührt, dafs bisweilen die Quantität des kohlensauren Natrons eine solche ist, dafs das Doppelsalz von schwefelsaurem Natron und Kobalt nicht bestehen kann. Ich mufs noch anführen, dafs ich in allen Auswitterungen, die ich untersuchte, kein schwefelsaures Eisen fand, aber die meisten der Salze reagirten auch etwas alkalisch.

Es scheint, als müfsten die voranstehenden Resultate leicht die Bildung der Ausblühungen der Mauern erklären können; in der That werden in ganz Flandern, wo ich meine Versuche anstellte, alle Ziegel und aller Kalk mit Steinkohlen in unmittelbarer Berührung gebrannt; das kohlensaure Natron der Steinkohlen mufs bei der Verbrennung in schwefligsaures und nachher in schwefelsaures übergehen, durch den Einflufs, der sich aus den Schwefelkiesen entwickelnden schwefligen Säure und der Luft; zu diesem schwefelsauren Natron mufs noch dasjenige hinzukommen, welches sich während der Verwitterung gebildet hat. Ich glaubte, in den Resultaten der Untersuchung der Steinkohlenasche, die zum Theil von dem Kalk und den Ziegeln zurückgehalten würden, die Bestätigung meiner Ansicht finden zu können. Aber es war diefs nicht möglich, denn der Gehalt der Asche an schwefelsaurem und kohlensaurem Natron war so gering, dafs man diesem die reichlichen Ausblühungen der Mauern nicht zuschreiben kann. Ich wurde daher darauf geleitet, den Ursprung der Alkalien in den Kalksteinen zu suchen. Es war diefs der letzte Punkt, wo ich eine genügende Erklärung zu finden hoffen konnte.

Man findet in einigen alten Lehrbüchern der Chemie, dafs ein Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Kalkwasser gemacht wird und dafs man dem ersten eine gröfsere alkalische Kraft beimifst, als dem zweiten. Descroizilles hat die Ursache dieses Unterschiedes in der Gegenwart

Digitized by Go

von möglicherweise anhängender Holzasche, welche bei dem ersten Uebergiefsen mit Wasser gelöst werde, gesucht.

Die durch die Untersuchung der Mauerausblühungen angeregten Fragen leiteten mich darauf, die Erklärung von Descroizilles über die verschiedene Alkalinität des Kalkwassers, welche schon vor sehr langer Zeit beobachtet worden war, näher zu prüfen. Was man leicht für den mit Holz gebrannten Kalk annehmen konnte, war unzulässig für mit Steinkohlen calcinirten, da die Asche dieser, wie ich eben gezeigt habe, sehr wenig alkalisch ist. Und doch besitzt das Wasser, mit welcherlei Kalk es auch bereitet sey, jene angeführte Eigenschaft. Ja, was noch mehr ist, selbst mit in Tiegeln gebranntem Kalk wurde ein gleiches Resultat erhalten. Auf diese Weise zeigte ich deutlich, dafs die Verschiedenheit in der Alkalinität des Kalkwassers von andern Ursachen herrührt. Sehr bald erhielt ich den Beweis, indem ich fand, dafs die meisten Kalksteine eine beträchtliche Menge Kali und Natron enthalten. Es blieb zu untersuchen, in welcher Verbindung diese Alkalien sich in den Kalksteinen finden.

Ich habe Kalksteine, welche verschiedenen Gebirgsformationen angehörten, untersucht, feste Kalksteine, kohlenhaltige, Kreide, und stets enthielt das Wasser, welches zuerst mit diesen in verschlossenen Gefäfsen gebrannten Steinen in Berührung gebracht wurde, wechselnde Mengen von alkalischen Chlormetallen, von etwas schwefelsauren Salzen und stets kaustisches Kali und Natron.

Die gröfste Menge von salzartigen Bestandtheilen lieferte der blaue Kalkstein von Tournai. Es ist dieis ein anthracithaltiger Kalkstein, welcher den oberen Schichten der Uebergangsformation angehört. Der Kalk von Lille, der fett und ziemlich rein ist und in der Kreideformation vorkommt, enthält, wiewohl in geringer Menge, dieselben Alkalien oder

Digitized by Google

alkalischen Salze. Die Chlorüre der Alkalimetalle scheinen in den Kalksteinen zu präexistiren; ihre Lösung in Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber gefällt. Aber das kaustische oder kohlensaure Kali und Natron, die man durch Verdampfen des ersten mit dem Kalk in Berührung gewesenen Wassers erhält, können aus verschiedenen Quellen herrühren. Herr Boussingault hat unter dem Namen Gay-Lussit ein Mineral beschrieben, welches nach der Formel $CO_2, NaO + CO_2, CaO + 5 H_2O$ zusammengesetzt scheint und sich in grofser Menge in dem Thonlager eingesprengt findet, welches den Urao bei Lagunilla bedeckt. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, dafs eine analoge Verbindung in die Kalksteine eingemengt sich findet. Die Chlormetalle, obgleich sie in den meisten Kalksteinen nur in geringer Menge vorkommen, müssen zu der Erzeugung der Maueräusblühungen beitragen. Der langen Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Kochsalz schreibt Berthollet die Bildung von kohlensaurem Natron zu. Eine ähnliche Zersetzung findet gewifs auch allmählig in dem Mörtel statt, wenn aber der Kalkstein gebrannt und kaustischer Kalk dargestellt wird, so findet eine energischere Einwirkung statt, es bilden sich kieselsaure Kalkverbindungen und kaustisches Kali und Natron, die an der Luft Kohlensäure aufnehmen. Die Hauptveranlassung zur Bildung der salzigen Maueräusblühungen scheint die Zersetzung der kieselsauren Alkalien zu seyn, deren Vorkommen in vielen Sorten von Kalkstein, vorzüglich in denen älterer Formation, wie der anthracithaltige Kalkstein von Tournai unzweifelhaft ist. Bei dem Brennen werden die kieselsauren Alkalien durch den Kalk zersetzt und kaustisches Kali und Natron werden frei. Hierin vorzüglich hat man die Alkalinität des ersten Kalkwassers zu suchen, eben so wie die Ursache der Ausblühungen der Mauerwerke darin liegt. Was das reichliche Vorkommen des schwefel-

Digitized by Google

sauren Natrons in diesen Substanzen betrifft, so erklärt es sich leicht aus der Aufnahme von schwefliger Säure beim Brennen des Kalks mit Steinkohlen und vielleicht auch zum Theil durch die Aufnahme von Schwefelwasserstoff, welche in der Luft verbreitet ist und sich in reichlicher Menge bei der Zersetzung gewisser animalischer Substanzen erzeugt.

Die Versuche, welche ich angeführt habe, scheinen mir hinreichend, um uns eine klare Einsicht in die Zusammensetzung und Entstehung der Mauerausblühungen zu erlauben. Die Kenntnifs dieser Resultate wirft aufserdem einiges Licht auf mehrere andere Naturerscheinungen, wie die der Salpeterbildung auf Kalkfelsen, der Bildung von alkalischen Salzen in der Asche der Pflanzen. Ueberdiefs scheint mir davon eine für die Industrie wichtige Anwendung gemacht werden zu können, wie ich nun zeigen will.

Wenn es auch wahr ist, dafs in vielen Fällen sich Ausblühungen von salpetersaurem Kali und Ammoniak bilden, so ist es doch nicht minder sicher, dafs jene Efflorescenzen noch häufiger aus kohlensaurem und schwefelsaurem Natron bestehen und dafs bei frisch gebauten Mauern Ausschwitzungen von kaustischen oder kohlensauren Kalilösungen mit Chorkalium oder Natrium gesättigt vorkommen. Ich habe gezeigt, dafs die Quelle dieser Alkalien in dem angewandten Kalke liegt; viele Kalksteine enthalten Chlorkalium oder -Natrium und kieselsaures Alkali, die durch den Einfluss des durch Brennen kaustisch gewordenen Kalkes die Bildung von kaustischem oder kohlensaurem Kali und Natron veranlassen. Endlich habe ich noch bemerkt, dafs die Kalksteine möglicher Weise eine kohlensaure Verbindung von Kali, Natron und Kalk, dem Gay-Lussit analog, enthalten können, ohne jedoch auf diese Meinung Gewicht zu legen. Ich habe aufserdem gezeigt, dafs der Gehalt an alkalischen Verbindungen in den verschiedenen Kalksteinen ungleich ist, denn einige davon

haben mir bei dem Brennen nicht einmal Spuren von Alkalien gegeben. Die Gegenwart von Kali in den Kalksteinen erklärt die Existenz von fertig gebildetem Salpeter in der Lauge der Salpetersiedereien, wie auch die Bildung von Ausblühungen, welche aus Salpeter bestehen. Es ist nicht uninteressant, die Natur und den Ursprung der Ausblühungen zu kennen, um nicht bei Gutachten über Bauten der Salpeterbildung etwas zuzuschreiben, was nur eine gewöhnliche und von dem Architekten unabhängige Erscheinung ist. — Die starke Alkalinität des ersten Kalkwassers hängt von andern Ursachen ab, als die sind, welche Descroizilles dafür angab; sie rührt von dem in dem Kalke selbst enthaltenen Kali und Natron her. Dieser Alkaligehalt kann sehr nachtheilig in vielen technischen Operationen werden, und man muſs Bedacht darauf bei der Bereitung des Kalkwassers nehmen, welches bisweilen als Reagenz benutzt wird, wenn man Fehlerquellen bei analytischen Untersuchungen vermeiden will. Bei der Fabrikation des Runkelrübenzuckers, wo viel Kalk zum Klären angewendet wird, muſs die Gegenwart von Alkali, wenn gleich in geringer Menge, eine schädliche Wirkung äuſsern, wenn gegen Ende des Prozesses die Flüssigkeiten einen gewissen Concentrationspunkt erreichen. Die Gegenwart von freiem kohlensaurem Kali in den Zuckersyrupen erklärt sich jetzt leicht, ohne daſs man zu der wenig wahrscheinlichen Zersetzung des kleesauren und äpfelsauren Kali's seine Zuflucht zu nehmen braucht, und ich glaube, daſs der Zusatz von etwas Chlorcalcium häufig von Nutzen seyn würde, indem dadurch das kohlensaure Alkali in Chlorkalium oder Natrium, die wirkungslos auf den Zuckersyrup sind, verwandelt wird. Die wechselnden Mengen von Kali und Natronsalzen ist unstreitig nicht ohne Einfluſs auf den Salzgehalt der Pflanzen, besonders wenn wir annehmen, daſs diese Alkalien in den Kalksteinen als Chlor- und kiesel-

saure Verbindungen enthalten sind, welche an der Luft und in Berührung mit der Kreide sich allmählig zersetzen können.

Ich habe gezeigt, dafs die Steinkohlen häufig eine grofse Menge kohlensauren Kalk mit wechselnden Verhältnissen von kohlensaurer Magnesia verbunden enthalten, ferner, dafs sich auf den Steinkohlen, aufser dem durch Zersetzung der Schwefelkiese entstandenen Eisenvitriol Auswitterungen bilden, die aus fast reinem schwefelsaurem Natron bestehen, bisweilen gemischt mit etwas Kohlensäure, jedoch stets frei von Kali. In geologischer Hinsicht ist darin das häufige Vorkommen von Kobalt nicht ohne Interesse. Die Bildung von schwefelsaurem Natron habe ich der Zersetzung der Schwefelkiese bei Gegenwart der alkalischen Verbindung, welche sodahaltig ist, zugeschrieben. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, liefert aber durch Glühen lösliches kohlensaures Natron. Ich habe aufserdem bemerkt, dafs das Sodasalz sich nur zwischen den festen Kohlenschichten bildet und ganz frei von Kali ist, was für die Geologen, die den Steinkohlenlagern organischen Ursprung zuschreiben, von Bedeutung seyn mufs.

Ueber die Inkrustation der Dampfkessel. Neues Verfahren, um das Anhängen des Kalkabsatzes zu verhindern;

von *Demselben.*

Mit Ausnahme der seltenen Gelegenheit, wo man zum Speisen der Dampfkessel Regenwasser oder Wasser, welches durch Condensation von Dampf erhalten wurde, anwenden kann, veranlafst die Verdampfung einer grofsen Menge

von Wasser immer einen Absatz, der verschieden ist, je nach den fremden Bestandtheilen, welche das benutzte Quell- oder Flufswasser enthielt. Sie bestehen vorzüglich aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk. Dieser setzt sich allmählig und deutlich krystallinisch bei der Verdampfung des Wassers ab, jener wurde aufgelöst erhalten durch etwas freie Kohlensäure, die beim Kochen nach und nach entweicht. Die Krystallisation dieser Körper betrachte ich als die wesentliche Ursache des Festwerdens des Absatzes, und ich halte es für sicher, dafs wenn das Wasser der Dampfkessel fortwährend in starker Bewegung erhalten werden könnte, die Krystallisation verhindert und somit auch die Bildung eines festen anhängenden Absatzes vermieden würde. Diese Meinung wird durch die Beobachtung bestätigt, dafs die Dampfkessel, welche ununterbrochen geheitzt werden, sich verhältnifsmäfsig weit weniger inkrustiren, als die, welche während der Nachtzeit abkühlen. Die Mittel, welche man bisher anwandte, um die Inkrustation zu verhüten, wirkten blofs mechanisch. Die Anwendung von Kartoffeln und überhaupt von Stärke oder gummihaltigen Materien hat den Nutzen, die Flüssigkeit schleimig zu machen, was der Krystallisation der Kalksalze hinderlich ist. Die Einmischung von Thon verringert zwar den Zusammenhang der krystallinischen Rinde, hat aber den Nachtheil, die Menge des Absatzes zu vermehren. Aufserdem wird er leicht mit in die Dampfröhren übergerissen und hindert dann die Beweglichkeit der Hähne. Die beste mechanische Wirkung äufsern Glasstücke, Eisenabfälle und überhaupt schwere eckige Körper, deren Reibung den Absatz an den Wänden der Kessel überall hindert, wo sie hingelangen können *).

*) Die Herren Néreu and Kurtz haben neuerdings ein Patent genommen auf die Anwendung von Farbestoffen, um die Inkrustationen der Dampfkessel zu verhüten. Mehrere Berichte über diese An-

Digitized by Google

Ich war überzeugt, dafs der vorgesetzte Zweck nur vollständig erreicht werden könne, wenn man die Krystallisation unmöglich mache. Ich bediene mich zu diesem Zweck der kohlensauren Alkalien in hinreichender Menge um den Gyps in kohlensauren Kalk zu verwandeln und um die kleine Menge Kohlensäure hinwegzunehmen, welche den Kalk aufgelöst erhält. Die Menge von kohlensaurem Alkali mufs der Quantität Gyps, welche in dem in Dampf zu verwandelnden Wasser enthalten ist, proportional seyn. Ist seine Masse bedeutend, so wird allerdings viel Alkali erfordert, aber die Gefahr, welche ohne Anwendung eines Schutzmittels bei solchem Wasser stattfindet, ist auch sehr grofs. Sollte selbst nicht ganz so viel Alkali, als zur Zersetzung des Gypses nöthig ist, zugesetzt worden seyn, so liefert der gebildete, pulverförmige, kohlensaure Kalk durch seine mechanische Wirkung doch ein gutes Schutzmittel, etwa wie Thon. Der einzige Fall, wo der Gebrauch von Alkali

---

wendung sprechen sich günstig darüber aus. Die Wirkung kann nur auf der Bildung von Kalkverbindungen beruhen, die nicht krystallisiren, somit nicht anhängen. Wenn meine Erklärung die richtige ist, so müssten gerbstoffhaltige Baumrinden und jeder andere Körper, der mit Kalk eine unlösliche, nicht krystallinische Verbindung giebt, denselben Dienst leisten.

Folgendes ist der Bericht der Generalsitzung vom 23. December 1840 der Société industrielle de Mulhouse: „Mr. John H. „Smith in London hält sich verpflichtet, der Gesellschaft anzu„zeigen, dafs das Verfahren der Herren Néron und Kurtz um „die Inkrustation der Dampfkessel zu verhüten, in England längst „bekannt und angewendet war, als diese Herren darauf ein Patent „nahmen, dafs man aber davon zurückgekommen sey, nachdem „man die Uebelstände desselben kennen gelernt hatte. Nach den „von Hrn. Smith ertheilten Nachrichten wird ein anderes Mittel „mit mehr Vortheil angewendet, welches darin besteht, mit kleinen „eckigen Stücken von Weifsblech, Eisenblech oder Zink den gan„zen Boden der Kessel, so weit sie dem Feuer ausgesetzt sind, „zu bedecken. Durch das Kochen des Wassers werden jene fort„während in Bewegung erhalten und verhindern so jeden festen „Absatz."

unzweckmäfsig würde ist der, wenn das Wasser noch viel Chlorcalcium und Chlormagnesium enthält, die ebenfalls zersetzt werden und dadurch die Menge des Niederschlags vermehren. Der günstigste Fall für die Anwendung der kohlensauren Alkalien ist der, wenn das Wasser vorzüglich kohlensauren Kalk und kohlensaures Eisen enthält, welche durch freie Kohlensäure in Auflösung erhalten werden. Glücklicherweise ist diefs das Gewöhnlichste bei dem zum Speisen der Kessel benutzten Wasser. Es tritt hier eine merkwürdige chemische Reaction auf, die erlaubt mit einer sehr geringen Menge Alkali eine sehr grofse Menge Kalk und Eisen unkrystallinisch niederzuschlagen. Sowie nämlich frisches Wasser in den Alkali enthaltenden Kessel gebracht wird, nimmt jenes die freie Kohlensäure hinweg, indem es sich damit zu anderthalb und doppelt kohlensaurem Salz verbindet und der unlösliche, pulverförmige Kalk fällt zu Boden. Bei dem Kochen verliert das Alkali wieder die aufgenommene Menge Kohlensäure und erlangt dadurch von neuem die Fähigkeit, auf frisch eingebrachtes kalkhaltiges Wasser zu wirken. Hierdurch erklärt sich die grofse Wirkung einer kleinen Menge Alkali. Durch eine Erfahrung von mehr als einem Jahr habe ich mich in meiner Fabrik von dem grofsen Nutzen dieses Verfahrens selbst überzeugt und die Versuche von Herrn Hallette in Arras bestätigen es gleichfalls.

Der kohlensaure Kalk, wie man ihn beim Ausputzen der Kessel nach 4—6 Wochen findet, ist in dem Zustand der gröfsten Zertheilung, er hängt nirgends an, selbst alte Inkrustationen werden dadurch zerstört. Bei der Benutzung eines sehr kalkhaltigen Wassers setze ich 100—150 Grm. = $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{3}$ Pfund einer Sodalösung zu von 80° des Alkalimeters für jede Pferdekraft, während einem Monat Arbeit. Die Menge der Sodalösung würde weit gröfser seyn müssen,

wenn Gyps zersetzt werden sollte, aber auch in diesem Fall scheint mir die Anwendung der kohlensauren Alkalien von Nutzen.

Für das Meerwasser, wo sich ein Absatz von Gyps bildet, bevor das Steinsalz krystallisirt, scheinen mir mechanische Mittel den Vorzug zu verdienen. Wenn man durch Zersetzung wirken wollte, so würde man am besten Chlorbarium statt kohlensaurem Alkali zusetzen, da das Meerwasser grofse Mengen von Chlorcalcium und Chlormagnesium enthält, welche gelöst bleiben und nicht zersetzt würden durch Chlorbarium. Wenn dieses eine technische Anwendung fände, so könnte es wohlfeil genug dargestellt werden. Uebrigens habe ich über das Resultat dieses Vorschlags keine Erfahrung und der Kostenaufwand mufs hier über die Brauchbarkeit entscheiden.

Ueber die Theorie des Bleichens;

von *Demselben.*

Dumas hat am 18. November 1839 der Academie der Wissenschaften einen Brief von Kane mitgetheilt, der sich auf Untersuchungen dieses Chemikers bezieht, über den ursprünglichen und im Allgemeinen farblosen Zustand der Farbstoffe, über die Gesetze, welche bei ihren successiven Veränderungen obwalten und endlich über ihre Zersetzungsweise durch Sauerstoff oder Chlor.

„Ich habe mich", sagt Kane *), „überzeugt, dafs bei „der bleichenden Einwirkung des Chlors auf die Farbstoffe, „ebenso wie bei den anderen organischen Verbindungen,

*) Annalen Bd. XXXVI. S. 324.

„eine Wasserstoffabscheidung und die Bildung einer neuen „chlorhaltigen Substanz, folglich eigentliche Substitution statt„findet. Es folgt daraus, dafs die Theorie des Bleichens, „nach welcher das Chlor das Wasser zersetzen und den Sauer„stoff frei machen soll, unrichtig ist; wenn das Chlor nur „schwach einwirkt, so liegt diefs in seinem Gaszustand".

Die auf die Autorität von Dumas gestützte Ansicht von Kane wurde günstig aufgenommen, denn Robiquet glaubte, davon die Priorität in Anspruch nehmen zu müssen, indem er sich auf die in dem Artikel *blanchiment* des Dictionnaire technologique gegebenen Entwickelungen berief.

Im gegenwärtigen Augenblick, wo die Existenz von durch längere Einwirkung des Chlors auf Farbstoffe erhaltenen chlorhaltigen Substanzen, deren Entstehung schon die Aufmerksamkeit von Dumas in Anspruch genommen hat, aufser Zweifel gesetzt ist, hielt ich es für nothwendig, zu untersuchen, ob die durch diese neuen Untersuchungen dem Chlor zugeschriebene Rolle mit den abweichenden Thatsachen in Uebereinstimmung sei, welche ich im Jahr 1833 beobachtet und in den Annal. de chim. T. LIV. p. 275 *) mitgetheilt habe.

Meine Beobachtungen bezogen sich *auf den Einfluſs des Sauerstoffs bei der Färbung organischer Materien und besonders auf die Entfärbung durch schweflige Säure.* Ich habe gezeigt, dafs viele organische Farben durch den im Entstehungsmoment einwirkenden Wasserstoff (durch verdünnte Schwefelsäure und Zink, bei Gegenwart der gefärbten Materie, erzeugten Wasserstoff) zerstört werden können. Ich mufste natürlich diese Entfärbung einer Desoxydation zuschreiben und annehmen, dafs die schweflige Säure eine ganz analoge Wirkung ausübe. Ich mufste um so mehr

*) Annal. Bd. IX. S. 275.

zu dieser Betrachtungsweise der Entfärbung geführt werden, als die meisten unter dem Einfluss von Wasserstoff oder den Sauerstoff leicht aufnehmenden Körpern, wie Eisen- und Zinnoxydul u. s. w., farblos gewordenen Farbstoffe ihre ursprüngliche Färbung an der Luft oder im Sauerstoff wieder annehmen.

Ich habe gleichwohl bemerkt, dass es Farbstoffe giebt, die ihre Farbe nur unter dem Einflusse eines oxydirenden Körpers wieder erhalten und dass das Chlor ganz diese Rolle spielt; die oxydirende Wirkung dieses letzteren schien mir um so unzweifelhafter, als sie der des Wasserstoffsuperoxyds oder der den Sauerstoff leicht abgebenden Säuren völlig analog war.

Eine gefärbte Blume, eine Rose, eine Dahlia u. s. w. erhalten, in einer Atmosphäre von schwefliger Säure gebleicht, ihre ganze Farbenintensität wieder, wenn man sie in Chlorgas taucht; die durch Chlor reproducirte Farbe kann von neuem durch schweflige Säure zerstört werden, wenn die Einwirkung des Chlors bei dem Wiedererscheinen der Farbe aufgehalten wird. Man erhält dieselben Resultate, wenn man, statt Chlor, dampfförmiges Brom, Jod oder Untersalpetersäure anwendet. Wenn die primitive, durch die Einwirkung der Salzsäure etwas veränderte Farbe durch Chlor wieder hergestellt ist, so tritt, wenn der Contact dieses Gases fortdauert, eine neue Veränderung ein und bald macht die rothe oder blaue Farbe der Blumen einer Orangefarbe Platz, auf welche die schweflige Säure keine Einwirkung mehr ausübt. Es erzeugen sich alsdann ohne Zweifel die chlorhaltigen Verbindungen, deren Existenz von Kane, Dumas und Robiquet angedeutet worden ist.

Beherrscht von den theoretischen Ansichten, welche ich über die Entfärbung durch schweflige Säure ausgesprochen habe, wurde man zu der Annahme geführt, dass die

Digitized by Google

Einwirkung des Chlors sich nach den Umständen und nach der Natur der organischen Materien modificire, denn bei einer durch schweflige Säure desoxydirten Farbe mufste seine Wirkung sich augenscheinlich auf das Wasser erstrecken, dessen Sauerstoff nothwendig wurde, um die Farbe wieder herzustellen, falls man nicht annimmt, was etwas gewagt wäre, dafs das Chlor, wie der Sauerstoff, die Farbe wieder herstellen kann. Das Chlor würde hiernach auf zwei verschiedene Weisen wirken: In Berührung mit der durch schweflige Säure entfärbten und folglich leicht Sauerstoff aufnehmenden Materie würde es das Wasser zersetzen, unter Bildung von Salzsäure; so wie die Farbe wieder hergestellt ist, wirkte es auf diese Farbe, indem es, ohne irgend eine Intervention von Wasser die Stelle des Wasserstoffs durch Substitution einnimmt. — Die Verwandtschaft des durch einen desoxydirenden Körper entfärbten Farbestoffs zum Sauerstoff rechtfertigt diese verschiedene Wirkung des Chlors theilweise.

Wenn man, unter Beibehaltung der älteren Ansichten über die Entfärbung durch Desoxydation, die Möglichkeit dieser so aufsergewöhnlichen Aenderungen in der Wirkungsweise des Chlors, je nach der Beschaffenheit des Farbstoffes, nicht zugeben will, so mufs man annehmen, dafs bei der Einwirkung des Chlors die Färbung der desoxydirten Farben und die Entfärbung der Farbstoffe unter Wasserzersetzung und immer durch Oxydation vor sich gehe, und dafs die Bildung chlorhaltiger Verbindungen erst nach der Entfärbung eintritt; als Stütze liefse sich die geringe Menge von Sauerstoff erwähnen, die zur Wiederfärbung einer desoxydirten Farbe nothwendig ist.

Untersucht man aber alle diese Erscheinungen näher, unter Beachtung der seit der Publication meiner ersten Arbeit gefundenen Thatsachen, so findet man, dafs sich die

Digitized by

Entfärbung durch schweflige Säure und die Wirkung des Chlors auf die durch diese Säure entfärbten Farbstoffe auch auf andere Weise erklären lassen. Dumas hat auf analytischem Wege bewiesen, dafs der blaue Indigo unter Wasserstoffaufnahme weifs wird. Kane nimmt in dem erwähnten Briefe an, dafs bei der Entfärbung durch Wasserstoff kein Sauerstoff entzogen, sondern Wasserstoff aufgenommen werde. Es wird also wahrscheinlich, dafs die Entfärbung durch schweflige Säure ebenso vor sich geht, und dafs in diesem Falle Wasser zersetzt wird. Man weifs, dafs die an Basen gebundene schweflige Säure an der Luft leicht in Schwefelsäure übergeht; diese Umwandlung ist aber schwieriger bei der freien schwefligen Säure zu erklären; die Zersetzung könnte indessen vermittelt werden durch den vereinten Einfluss der Verwandtschaft der schwefligen Säure zum Sauerstoff und einer Verwandtschaft des Farbstoffs zum Wasserstoff; es ist aber eine Frage, ob diese letztere Verwandtschaft wirklich vorhanden oder ob sie mächtig genug ist, um durch die schweflige Säure unterstützt, die Zersetzung des Wassers zu bedingen. Will man die beobachteten Thatsachen erklären, so mufs man sie nothwendig annehmen. Das Chlor würde also dem Farbstoff, der durch die Berührung mit schwefliger Säure reicher an Wasserstoff geworden ist, zuerst Wasserstoff ohne Substitution entziehen, bis zur Wiederherstellung der Farbe, von welchem Zeitpunkt an, der neuen Theorie zufolge, sogleich Austausch gegen Wasserstoff eintreten würde.

Ueber die Bildung von Cyanüren und Blausäure;

von *Demselben.*

Meine Versuche über die Eigenschaften des Platinschwamms haben mich dahin geführt, folgende Sätze aufzustellen, welchen bis jetzt noch keine Thatsache gegenübersteht.

1) Alle flüchtigen Stickstoffverbindungen können, mit Luft, Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas gemengt, unter dem Einfluss dieses Agens in Salpetersäure oder Untersalpetersäure umgewandelt werden.

2) Dieselben Verbindungen liefern mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas gemengt, Ammoniak.

3) Alle flüchtigen Stickstoffverbindungen liefern endlich mit Kohlenwasserstoffen oder, wenn die Stickstoffverbindung Wasserstoff enthält, mit Kohlenoxyd, Blausäure oder blausaures Ammoniak; in Uebereinstimmung hiermit habe ich mit Ammoniak und Kohlenoxyd blausaures Ammoniak erhalten, was sich aus der Gleichung

$$2\,CO + 2\,N_2\,H_6 = N_2\,C_2\,H_2,\,N_2\,H_6 + 2\,H_2O$$

erklärt. Dieses Resultat veranlasste mich, einen von Clouet angegebenen Versuch zu wiederholen, nämlich die Erzeugung von Blausäure durch die Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohle. Der Versuch gelang vollkommen, man erhält aber, wie leicht vorauszusehen, blausaures Ammoniak, denn die freie Blausäure ist in der hohen Temperatur, in welcher die Reaction vor sich geht, leicht zersetzbar; gleichzeitig entwickelt sich Vierfach-Kohlenwasserstoff; die Zersetzung läfst sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$3\,C + 2\,N_2\,H_6 = N_2\,C_2\,H_2,\,N_2\,H_6 + C\,H_4.$$

Bei Betrachtung dieser mit erstaunender Leichtigkeit vor sich gehenden Zersetzung läfst sich die Vermuthung

Digitized by Google

nicht unterdrücken, dafs beim Glühen stickstoffhaltiger Materien bei Gegenwart eines alkalischen Oxyds sich zuerst Ammoniak erzeugt, welches in Berührung mit überschüssiger Kohle und alkalischem Oxyd sich in Cyan und Kohlenoxyd umwandelt. Wenn diese Zersetzungsweise auch nicht immer eintritt, so mufs sie doch wenigstens in vielen Fällen stattfinden. Leitet man trockenes Ammoniakgas über ein in einem Flintenlauf rothglühendes Gemenge von Kali und Kohle, so erhält man Cyankalium mit derselben Leichtigkeit, wie bei Anwendung von reinem Cyangas.

Durch Benutzung der energischen Einwirkung von Kohle auf das Ammoniak in einer hohen Temperatur, bin ich dazu gelangt, auf einem nicht sehr complicirten Wege mittelst Ammoniak wasserfreie Blausäure darzustellen.

Ich leite getrocknetes Ammoniak durch eine Porzellanröhre, in welcher kleine Stücke von Holzkohle rothglühen. Die aus der Röhre tretenden Gase enthalten viel blausaures Ammoniak; sie werden durch verdünnte, auf ohngefähr 50° erwärmte Schwefelsäure geleitet.

Das Ammoniak wird von der Schwefelsäure aufgenommen, während sich aus der Flasche nur Blausäure entwickelt, die man in einem Gefäfse verdichtet, welches mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist. Die so erhaltene Säure ist ebenso rein, wie die durch Zersetzung von Cyanqueckeilber mittelst Salzsäure dargestellte.

Ich habe ferner dieses Verhalten der Kohle gegen Ammoniak zur Darstellung von Ferrocyankalium benutzt, nur wird hierzu der Dampf des blausauren Ammoniaks, statt in verdünnte Schwefelsäure, in eine Auflösung von Aetzkali geleitet, worin Eisenoxydulhydrat suspendirt ist.

Wenn die Entwickelung einige Augenblicke gedauert hat, so bemerkt man die Bildung von schönen, gelben, rectangulären Tafeln, welche nichts anderes, als Ferrocyan-

Digitized by Google

Kalium sind. Das durch das Kali freigewordene Ammoniak kann ebenfalls benutzt werden.

Fassen wir die in dieser Notiz erwähnte Zersetzung vom Gesichtspunkt der industriellen Anwendung auf, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs sie Aufmerksamkeit verdienen, nicht weil sie unmittelbar in Anwendung gebracht worden könnten, wohl aber, weil sie einige Modificationen in der Darstellung alkalischer Ferrocyanüre herbeiführen können, oder wenigstens, in sofern sie zur Erklärung der so entwickelten Erscheinungen bei der Bildung von Cyanverbindungen beitragen und folglich die Unsicherheit der Resultate, welche ihre Fabrikation darbietet, verringern.

Einwirkung von Ammoniakgas auf glühende Kohlen; Bildung von blausaurem Ammoniak und Entwickelung von Wasserstoff;

von *M. Langlois.*

In den meisten chemischen Werken findet man angegeben, dafs beim Hinüberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen Blausäure erzeugt wird. Thenard erwähnt, dafs sich, nach Clouet, Stickgas und Wasserstoffgas entwickele und dafs sich eine in Wasser lösliche, nach bittern Mandeln riechende Substanz bilde, welche man für Blausäure hielt. Liebig schreibt diese Entdeckung Scheele zu; man findet in den Abhandlungen dieses berühmten Chemikers indessen nur die Angabe, dafs Salmiak in Berührung mit einem glühenden Gemenge von Pflanzenkohle und Kali Blutlauge, Cyankalium bilde.

Obschon diese Zersetzung des Ammoniaks durch Kohle

Digitized by Google

in höherer Temperatur schon über ein halbes Jahrhundert bekannt ist, so wurde der Versuch doch niemals wiederholt. Ich leitete durch ätzenden Kalk getrocknetes Ammoniakgas über in einer Porzellanröhre glühende Kohlen. Die Röhre mündete in eine erkältete Vorlage, welche zum Auffangen des Gases mit einer über Wasser gefüllten Glocke in Verbindung stand. Wenn der Versuch gut geleitet wird, so ist dem entweichenden Gase nur sehr wenig Ammoniak beigemischt; in der Vorlage verdichten sich kleine prismatische Krystalle, welche leicht für blausaures Ammoniak erkannt wurden. Sie sind sehr flüchtig, werden nach einigen Tagen schwarz und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. In einer verschlossenen, durch Eis erkälteten Flasche aufbewahrt, halten sie sich eine Zeit lang unverändert.

Das über Wasser aufgefangene Gas ist geruchlos, entzündlich; das Produkt der Verbrennung giebt mit Kalkwasser keinen Niederschlag. Wird es mit Chlor gemengt verbrannt, so entstehen weifse, saure Dämpfe, ohne Absatz von Kohle. An diesen Reactionen erkennt man schon die Gegenwart von Wasserstoff, welches indessen noch Stickgas oder auch etwas Kohlenwasserstoffgas enthalten konnte. Um diefs zu untersuchen, wurde das Gas im Eudiometer mittelst Sauerstoffgas verbrannt, wo sich herausstellte, dafs es reines Wasserstoffgas war. Die Angabe von Clouet, dafs es ein Gemenge von Stickstoff und Kohlenwasserstoff sey, ist also unrichtig.

Da man immer Blausäure erhält, wenn Cyan und Wasserstoff, im Entstehungsmoment, mit einander in Berührung kommen, so ist es natürlich anzunehmen, dafs ersteres dabei dieselbe Rolle spielt, wie die Salzbilder in den Wasserstoffsäuren. Die erwähnten Thatsachen lassen aber vermuthen, dafs ein aus einer Verbindung austretender Stickwasserstoff

sich ebenfalls mit Kohlenstoff vereinigen kann, um Blausäure zu bilden, ohne dafs also der Entstehung dieser Säure die eines binären Moleculs, von Cyan, vorangehe. Wir können annehmen, dafs 1 Aeq. Ammoniak, $N_2 H_6$, in Berührung mit glühenden Kohlen in $N_2 H_2 + H_4$ zerfällt, wo dann die beiden Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Kohle ersetzt werden, um Blausäure zu bilden, sie sogleich mit 1 Aeq. unzersetztem Ammoniak in Verbindung geht. In diesem Falle würde ein Theil des Wasserstoffs im Ammoniak durch Kohlenstoff gerade so ersetzt, wie der Sauerstoff der Metalloxyde durch Chlor, wenn sie mit letzterem einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Ohne Zweifel mufs auch das Ammoniak im Uebetschufs vorhanden seyn, wegen seiner Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen; ohne dieses überschüssige Ammoniak würde die Blausäure sich sicher nicht bilden.

Will man die Bildung des blausauren Ammoniaks erklären, im Einklang mit der Ansicht, dafs es Cyanammonium sey, so müfste man annehmen, dafs 1 Aeq. Ammoniak völlig zersetzt wird, dafs der Stickstoff mit dem Kohlenstoff sich vereinigt und dafs von den 6 At. Wasserstoff sich 4 At. entwickeln und 2 At. sich mit 1 Aeq. Ammoniak zu Ammonium verbinden. Diese Zersetzungsweise scheint mir zu complicirt, um der Ausdruck der Wahrheit zu seyn.

Durch das Hinüberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen erhält man in kurzer Zeit eine grofse Menge blausaures Ammoniak. Dieses Verfahren ist so einfach, dafs ich es den anderen vorziehe. Das so dargestellte Salz scheint beständiger zu seyn, als das durch Sättigen von wasserfreier Blausäure mit Ammoniak erhaltene.

Von Chlor wird es augenblicklich zersetzt; es bildet sich Salmiak und gasförmiges Chlorcyan. Brom verhält sich ebenso. Das blausaure Ammoniak löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, viel weniger in Aether. Es ist eine

Digitized by Google

der heftigsten Gifte. — Zur Analyse wurde das reine Salz in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

I. 0,099 gaben 0,260 Cyansilber.
II. 0,080 „ 0,245 „
III. 0,170 „ 0,515 „

Im Mittel dieser Versuche lieferten 0,114 Salz, 0,340 Cyansilber, entsprechend 0,068 Blausäure. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Salz aus 1 Aeq. Blausäure und 1 Aeq. Ammoniak besteht.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. I. p. 117.)

Untersuchungen über die ätherischen Oele;

von *Ch. Gerhardt* und *A. Cahours*.

Unter *ätherischen Oelen* begreift man in der Chemie alle zugleich neutralen, flüchtigen und geruchreichen Substanzen, die sich bei dem Acte der Vegetation erzeugen oder die man künstlich durch Aufeinanderwirkung gewisser Pflanzenstoffe hervorbringt. Diese Benennung, die nicht wissenschaftlich ist, wird auf Körper von gänzlich verschiedener Zusammensetzung angewandt; sie begreift eine Menge von Verbindungen in sich, deren Wichtigkeit von Tag zu Tag wächst, in dem Maafse, als die Fortschritte der Wissenschaft eine genauere Untersuchung erlauben.

Bis jetzt sind die ätherischen Oele, mit Ausnahme einiger, nur wenig untersucht worden, was hauptsächlich davon herrührt, dafs man sie nur sehr schwer rein erhält. Es giebt in der That nur sehr wenige, welche sich krystallisirt erhalten lassen; die meisten sind flüssig und bestehen aus Gemengen von zwei und selbst drei eigenthümlichen Stoffen,

Digitized by Google

die man nur selten durch Destillation bei verschiedenen Temperaturen für sich erhält.

Wir haben eine Reihe von Untersuchungen über diese Körperklasse unternommen und es ist uns geglückt, ein sehr einfaches Verfahren zur Scheidung der beiden verschiedenen Verbindungen aufzufinden, woraus viele ätherische Oele bestehen. Dieses Verfahren ist, ohne von allgemeiner Anwendung auf alle Körper desselben Ursprungs zu seyn, nichts destoweniger in vielen Fällen von gewissem Nutzen; es war namentlich bei den Untersuchungen, welche Gegenstand dieser Abhandlung sind, von vollem Erfolg.

Es ist erwiesen, dafs die in den Pflanzen sich erzeugenden ätherischen Oele, die man daraus durch einfache Destillation gewinnt, Gemenge eines sauerstoffhaltigen Oels und eines Kohlenwasserstoffs sind. Bisweilen ist das sauerstoffhaltige Oel krystallisirt, während das andere flüssig ist; in diesem Falle gelingt die Scheidung von dem ersteren leicht; nicht so ist es mit dem Kohlenwasserstoff, den man immer mit einer gewissen Quantität des andern Produkts verunreinigt erhält. Jedermann kennt übrigens die Schwierigkeiten, mit denen man bei diesen Darstellungen zu kämpfen hat.

Da das sauerstoffhaltige Oel immer weniger flüchtig, als der damit gemengte Kohlenwasserstoff ist, wie alle Erfahrungen wenigstens zu beweisen scheinen, so gelingt eine Isolirung des ersteren leicht durch Destillation des rohen Oels bei 20 — 30° unter seinem Siedpunkte. Aller Kohlenwasserstoff wird, bei lange genug dauernder Operation, mit einer gewissen Quantität des sauerstoffhaltigen Oels beladen übergehen, während dieses in der Retorte bleibt, etwas Harz enthaltend, von dem es durch eine nochmalige Destillation gereinigt wird. Der Kohlenwasserstoff kann aber von dem sauerstoffhaltigen Oele, ohne Anwendung eines

Digitized by Google

chemischen Agens nicht befreit werden; wie sorgfältig man ihn auch rectificiren mag, niemals erhält man ihn rein genug. Es handelte sich also darum, einen Körper zu finden, der in Berührung mit dem Gemenge beider Flüssigkeiten das sauerstoffhaltige Oel zurückhält und den Kohlenwasserstoff unverändert übergehen läfst. Das *schmelzende Kali* erfüllt vollkommen diesen Zweck; es war uns von grofsem Vortheil, in den Fällen, wo wir es angewandt haben, und ohne Zweifel ist seine Anwendung nicht hierauf beschränkt.

Mittelst des schmelzenden Kali's erkannten wir das Vorhandenseyn zweier eigenthümlichen Stoffe in mehreren ätherischen Oelen; namentlich haben das Römisch-Kümmelöl (*Cuminum Cyminum*), das Baldrianöl (*Valeriana officinalis*) und das Römisch-Kamillenöl (*Anthemis nobilis*) uns beschäftigt.

Jedes dieser drei Oele enthält ein sauerstoffhaltiges Oel, welches durch Kali in eine Säure umgewandelt wird, und einen Kohlenwasserstoff, welcher durch letzteres keine Veränderung erfährt. Das Römisch-Kümmelöl liefert in diesem Falle eine neue Säure, das Baldrian- und das Kamillenöl geben Baldriansäure, dieselbe Säure, welche von Trommsdorff und Ettling *) untersucht und von Dumas und Stafs **) künstlich aus dem Kartoffelfuselöl erzeugt wurde. Das Oel der römischen Kamille und des Baldrians enthalten also einen Stoff gemeinschaftlich, der Kohlenwasserstoff darin ist aber verschieden; der des Baldrianöls verwandelt sich bei Luftzutritt oder durch oxydirende Mittel in Camphor ***),

*) Annal. Bd. XI. S. 176.

**) Annal. Bd. XXXV. S. 129.

***) Der Kohlenwasserstoff des Baldrianöls ist das wahre *Camphogen* $C_{20} H_{32}$, seine Umwandlung in Camphor geht so rasch vor sich, daß man ihn nicht ohne Veränderung aufbewahren kann.

Digitized by Google

der Kohlenwasserstoff des Römisch-Kamillenöls verhält sich ganz anders.

Römisch-Kümmelöl.

Das im Handel vorkommende Oel wird aus den Samen von Cuminum Cyminum durch bloſse Destillation mit Wasser in ziemlich reichlicher Menge gewonnen. Es riecht sehr unangenehm, schmeckt äuſserst scharf und reizt den Gaumen stark. Gewöhnlich besitzt es eine gelbe Farbe, die um so dunkler ist, je länger das Oel mit der Luft in Berührung war. Diese Färbung rührt von der Gegenwart eines Harzes her, das sich durch Einwirkung des Sauerstoffs auf den einen Bestandtheil des Oels erzeugt.

Die Einwirkung der Luft bedingt ferner in dem Oel die Bildung einer eigenthümlichen Säure, auf die wir unten wieder zurückkommen, und welche verursacht, daſs das Oel immer Lacmus etwas röthet.

Der Siedpunkt des Römisch-Kümmelöls ist nicht constant; es fängt an bei 170° zu sieden, das Thermometer steigt aber rasch über 230°. Diese Variationen zeigen, daſs das Oel kein homogenes Produkt ist. Um uns hiervon zu überzeugen, wurden die zu verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Destillationsprodukte des vorher über Chlorcalcium getrockneten Oels analysirt.

I. 0,300, bei 170° übergegangen, gaben 0,971 Kohlensäure und 0,293 Wasser.

II. 0,325, bei 190° gaben 1,046 Kohlensäure und 0,318 Wasser.

III. 0,348, bei 200° gaben 1,110 Kohlens. u. 0,337 Wasser.

IV. 0,400, zwischen 205° und 210° übergegangen, gaben 1,272 Kohlensäure und 0,368 Wasser.

V. 0,500, bei 225° in einem Strom von Kohlensäure destillirt, gaben 1,576 Kohlensäure und 0,471 Wasser.

Digitized by Google

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I. bei 175°.	II. bei 190°.	III. bei 200°	IV. bei 210°.	V. bei 225°.
Kohlenstoff	88,27 —	87,77 —	88,98 —	86,72 —	85,88
Wasserstoff	10,85 —	10,87 —	10,76 —	10,22 —	10,46
Sauerstoff	0,88 —	1,36 —	2,26 —	3,06 —	3,66
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Die Ansicht dieser Tabelle zeigt, dafs das analysirte Oel um so sauerstoffreicher war, je höher die Temperatur war, bei der man es auffing.

Unsere ersten Versuche, die wir anfangs nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs von Berzelius berechneten, führten uns irre, insofern wir die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs erhielten und ohne die schönen Untersuchungen von Dumas und Stas hätten wir lange den Schlüssel zu den Anomalien gesucht, welche wir zu beobachten glaubten.

Schmilzt man etwas Aetzkali in einer Retorte, durch deren Tubulus eine kleine ausgezogene Röhre geht, so dafs die hineingegossene Flüssigkeit durchlaufen kann, so wird jeder mit dem Alkali in Berührung kommende Tropfen des Oels fest, während gleichzeitig ein farbloses, citronartig riechendes Oel in der Vorlage sich verdichtet. Dieses aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Oel präexistirt in dem Römisch-Kümmelöl, denn man erhält mehr oder weniger oder auch nichts davon, je nachdem man die ersteren, die mittleren oder die letzteren Portionen von der Destillation des Oels dieser Behandlung unterwirft.

Die sauerstoffhaltige Materie, welche von dem Kali zurückgehalten wird, bildet den Ausgangspunkt einer Reihe sehr interessanter Verbindungen, die grofse Analogie mit den aus dem Bittermandelöl hervorgehenden besitzen. Wir nennen diese Materie *Cuminol* und den sie begleitenden

Kohlenwasserstoff, der ohngefähr den dritten Theil vom Gewichte des Oels ausmacht, *Cymen.*

Wir haben uns ferner überzeugt, dafs das ätherische Oel des römischen Kümmels in dem Samen präexistirt und dafs es nicht, wie des Oel des Senfs und der bittern Mandeln, das Resultat der Einwirkung von Wasser auf gewisse Bestandtheile des Samens ist. Das ätherische Oel scheint in dem Pericarpium enthalten zu seyn, wenigstens besitzt der von dieser Hülle befreite eigentliche Samen nicht den reizenden und scharfen Geschmack wie diese. Der Auszug des käuflichen Samens mit heifsem wasserfreiem Alkohol besitzt in hohem Grade den unangenehmen Geschmack des Oels. Destillirt man den Alkohol ab und setzt dem Rückstande Wasser zu, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von ätherischem Oel. — Es ist zu erwähnen, dafs das Oel von *Carum Carvi* keine der erwähnten Verbindungen enthält, obschon es von einer derselben Familie angehörenden Pflanze abstammt *).

Erste Abtheilung.

Cuminol, saucrstoffhaltige Materie des Römisch-Kümmelöls.

Um sich diesen Körper in völlig reinem Zustande zu verschaffen, destillirt man Römisch-Kümmelöl in einem Oelbade bei 200°. Das schon bei 165° siedende Cymen geht in die Vorlage über, indem es einen grofsen Theil des Cuminols mit sich reifst, welches durch eine neue Destillation nicht vollständig davon getrennt werden kann. Der Rückstand enthält nur Cuminol, wenn die Operation gut geleitet und der angegebene Temperaturgrad eingehalten wurde.

*) Nach Völkel (diese Annal. Bd XXXV. S. 308) enthält das Oel von Carum Carvi zwei eigenthümliche Oele, welche derselbe indessen nicht isoliren konnte; das flüchtigere scheint ein Kohlenwasserstoff zu seyn.

Digitized by Google

Es wird rasch in einem Strom von Kohlensäure destillirt und das Produkt in einer verschliefsbaren Flasche aufgefangen. Die Veränderlichkeit des Cuminols macht diese Vorsicht unerläfslich.

Das über Chlorcalcium getrocknete Produkt gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,350 gaben 1,036 Kohlensäure und 0,270 Wasser.
II. 0,451 „ 1,340 „ „ 0,341 „
III. 0,502 „ 1,490 „ „ 0,380 „

Diefs in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . .	80,72	—	81,02	—	80,94
Wasserstoff . .	8,55	—	8,40	—	8,41
Sauerstoff . .	10,73	—	10,58	—	10,65
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Nach der Formel $C_{20} H_{24} O_2$ erhält man:

20 At. Kohlenstoff . . .	1500,0	—	81,08
24 „ Wasserstoff . . .	150,0	—	8,11
2 „ Sauerstoff . . .	200,0	—	10,81
	1850,0	—	100,00.

Zur Controle wurde das spec. Gewicht des Dampfs ausgemittelt:

Uebergewicht des Ballons . .	0,860
Temperatur des Dampfs . . .	254°
Temperatur der Luft	15°
Barometerstand	745 mm.
Capacität des Ballons	332 C. C.
Zurückgebliebene Luft . . .	0

Dampfdichte = 5,24

Nach der Rechnung erhält man:

20 Vol. Kohlenstoff	16,520
24 „ Wasserstoff	1,651
2 „ Sauerstoff	2,205
	20,376 : 4 = 5,094.

Das Cuminol ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, von starkem bleibendem Geruch des Oels und scharfem brennendem Geschmack; es befleckt Papier wie alle ätherischen Oele; sein Siedpunkt ist bei 220°.

Bei Luftabschluss läfst es sich unverändert destilliren, hält man es längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden, so verharzt es sich theilweise, indem es gleichzeitig sauer wird. Es absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft und wird namentlich bei Gegenwart von Wasser sauer.

Die Umwandlung des Cuminols in eine eigenthümliche Säure, welche wir *Cuminsäure* nennen, geht noch rascher vor sich, wenn gleichzeitig eine Base vorhanden ist, mit der diese Säure sich verbinden kann.

Kocht man Cuminol mit einer Auflösung von Kali oder besser noch, läfst man es tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen, so wird es augenblicklich in cuminsaures Kali verwandelt. Die Bildung dieses Körpers ist von einer Wasserstoffentwickelung begleitet. — Durch ein Gemenge von saurem chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure wird das Cuminol ebenfalls in Cuminsäure verwandelt.

Feuchtes Chlor wirkt ebenso; wenn es trocken ist, so entsteht ein durch Substitution aus demselben Typen abgeleitetes Produkt, welches durch Einwirkung von Wasser sich gleichfalls in Cuminsäure verwandeln kann.

Salpetersäure verhält sich endlich auf ähnliche Art, je nach ihrer Concentration und der Temperatur. Setzt man rauchende Säure tropfenweise und unter Vermeidung aller Erhitzung zu, indem man jedesmal wartet, bis die braune Farbe des Gemenges verschwunden ist, so bilden sich nach einiger Zeit ganz weifse Krystalle von Cuminsäure. In der Wärme erhält man aber, selbst mit schwächerer Säure, viel Harz, so wie eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure,

Digitized by Google

die zur Cuminsäure in derselben Beziehung zu stehen scheint, wie die Nitrobenzinsäure von Mulder *) zur Benzoësäure.

Brom verhält sich gegen Cuminol, wie Chlor. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit dunkelroth; durch Zusatz von Wasser wird eine klebrige Masse von schmutziger Farbe abgeschieden. Es gelang uns nicht, mittelst rauchender Schwefelsäure und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung eine Säure darzustellen, der ähnlich, wie sie Mitscherlich mit Bittermandelöl erhielt. Das Cuminol löste sich vollkommen auf, Wasser schied daraus eine braune theerartige Masse ab. Dieses Verhalten, so wie die Leichtigkeit, mit der das Cuminol in Säure übergeht, reicht hin, es von dem Cymen und vielen andern analogen Körpern zu unterscheiden.

Verdampft man ein Gemenge von Salzsäure und Cuminol, so erhält man als Rückstand Harz und Cuminsäure.

Mit trockenem Ammoniak bildet das Cuminol nach einiger Zeit einen weifsen, noch nicht näher untersuchten Körper, der sich wahrscheinlich den interessanten Verbindungen anreiht, welche Laurent aus Bittermandel- und Zimmtöl erhielt und die er Benzhydramid **) und Cinnhydramid ***) nannte.

Endlich ist noch zu erwähnen, dafs wir durch Einwirkung von Cuminol auf Cyankalium ein Produkt erhielten, welches dem Benzoin von Robiquet und Boutron-Charlard wahrscheinlich analog ist. Die Darstellung dieses neuen Körpers hängt von gewissen Bedingungen ab, welche wir noch nicht hinlänglich kennen, so dafs wir es nicht immer erhalten konnten.

---

*) Annal. Bd. XXXIV. S. 297.

**) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXVI. p. 191.

***) Compt. rend. T. X. p. 681.

Digitized by Google

Cuminsäure.

Diese Säure entsteht, wie schon erwähnt, durch Oxydation des Cuminols.

Am besten erhält man sie, wenn man auf in einer Retorte schmelzendes Kali tropfenweise Römisch-Kümmelöl fallen läfst. Es wird sogleich fest; jeder Tropfen wird, bei Berührung mit dem Kali, roth und bald hernach weifs, wenn das Oel rein ist. Das Cymen destillirt unverändert über.

Die Umwandlung des Cuminols geht so rasch vor sich, dafs man in einer Stunde leicht 1 Kilogramm Cuminsäure bereiten kann, namentlich wenn man das Cymen nicht auffangen will; in diesem Fall kann man die Operation schneller in einer Schale beendigen. Nachdem alles Oel zersetzt ist, löst man die Masse in Wasser auf und entfernt mit einer Pipette die geringe Menge von Cymen, die auf der Flüssigkeit schwimmt. Man setzt nun einen geringen Ueberschufs von Salpetersäure zu, wodurch alle Cuminsäure in weifsen oder gelblichen Flocken, je nach der Reinheit des angewandten Oels, gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gewaschen und in einer Schale erwärmt, wodurch er schmilzt und alles anhängende Wasser verliert; nach dem Erkalten erstarrt er und das Wasser kann dann leicht abgegossen werden. Hat man kein reines Cuminol angewandt, so enthält das Produkt immer etwas Harz, welches durch Destillation und Krystallisiren aus Alkohol entfernt wird.

Die so dargestellte Cuminsäure bildet vollkommen weifse, sehr schöne prismatische Tafeln; sie schmeckt deutlich sauer und riecht schwach wanzenähnlich. Sie schmilzt bei 92°; auf kochendem Wasser schwimmt sie als farbloses Oel, das beim Erkalten erstarrt; ihr Siedpunkt liegt über 250°, sie verflüchtigt sich aber schon früher, wenn sie mit Wasser im Sieden erhalten wird. Ihr Dampf ist sauer und er-

Digitized by

stickend. Sie sublimirt leicht und ohne Veränderung in prächtigen, oft zollangen Nadeln.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,400 sublimirter Säure gaben 1,072 Kohlensäure und 0,272 Wasser.

II. 0,400 aus Alkohol krystallisirter Säure von einer anderen Bereitung gaben 0,271 Wasser und 1,073 Kohlensäure.

III. 0,600 gaben 0,403 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
20 At. Kohlenstoff	1500,0	73,17	73,09	73,15	„
24 „ Wasserstoff	150,0	7,32	7,55	7,52	7,46
4 „ Sauerstoff	400,0	19,51	19,36	19,33	„
	2050,0	100,00	100,00	100,00.	

Vergleicht man die Zusammensetzung der Cuminsäure mit der des Cuminols, so bemerkt man, dafs letzteres 2 At. Sauerstoff weniger enthält, was ihre Bildung hinreichend erklärt. Durch die Einwirkung des Kalihydrats auf das Cuminol wird das Wasser zersetzt; sein Sauerstoff tritt an die Elemente des Cuminols, während sein Wasserstoff frei wird.

$$C_{20}\,H_{21}\,O_2 + H_4\,O_2 = C_{20}\,H_{24}\,O_4 + H_4.$$

Ihrer Bildung nach reiht sich die Cuminsäure demnach der Benzoësäure, der Zimmtsäure und der salicyligen Säure an, denen sie auch in ihrem Verhalten nahe steht.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser löst sich nur eine geringe Menge auf, die beim Erkalten wieder herausfällt. Sie ist leichter löslich in angesäuertem Wasser, so dafs man bei ihrer Bereitung einen zu grofsen Ueberschufs von Salpetersäure vermeiden mufs. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit, und hinterlassen sie beim Verdampfen krystallinisch.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Fär-

Digitized by Google

bung auf, welches Verhalten selbst zur Erkennung der Reinheit der Cuminsäure dienen kann. In dem Zustande, wie man sie durch Destillation erhält, enthält sie immer eine geringe Quantität einer ölartigen Materie, die durch Zersetzung von beigemengtem Harz entstanden ist, und von der man sie nur durch Krystallisation aus Alkohol befreien kann. Diese ölartige Materie färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure roth, so dafs man damit ihre Gegenwart leicht erkennen kann.

Durch rauchende Salpetersäure wird die Cuminsäure in der Siedhitze in eine, der Nitrobenzinsäure von Mulder analoge, stickstoffhaltige Säure zersetzt, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch $N_2 O_4$ ersetzt ist.

Unterwirft man die Cuminsäure mit einem Ueberschufs von Aetzbaryt der trockenen Destillation, so zersetzt sie sich in Kohlensäure, die mit dem Baryt verbunden bleibt und in einen dem Benzin (Benzol) analogen Kohlenwasserstoff, welchen wir *Cumen* nennen wollen. Wir werden auf dieses Produkt später zurückkommen.

Cuminsaure Salze. Die Cuminsäure ist eine so starke Säure, wie die Benzoësäure; ihre Auflösung zersetzt die kohlensauren Alkalien. Mit Metalloxyden bildet sie wohl charakterisirte Salze, die man sowohl direct, wie auch durch doppelte Zersetzung erhält.

Cuminsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz in blendend weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen durch Zersetzung von kohlensaurem Baryt, mit einer Auflösung von Cuminsäure. Nimmt man eine heifse concentrirte Auflösung, so schlägt sich das Salz unmittelbar nach dem Filtriren in Krystallen nieder, welche das Licht sehr lebhaft reflectiren.

0,300, bei 100° getrocknet, gaben im Ganzen 0,565 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

0,350 gaben 0,178 schwefelsauren Baryt.

Digitized by Google

Dieſs entspricht:

		berechnet.		gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1500,0	— 51,82	—	51,41
22 „ Wasserstoff	137,5	— 4,75	—	4,81
1 „ Barium	856,8	— 29,61	—	29,88
4 „ Sauerstoff	400,0	— 13,82		„
	2894,3	— 100,00.		

Der cuminsaure Baryt hat einen sehr bitteren Geschmack. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Cuminsaures Silberoxyd. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer Auflösung von cuminsaurem Ammoniak, so erhält man einen weifsen, käsigen Niederschlag, der am Licht schnell schwarz wird.

I. 0,560 gaben 0,209 Wasser und 0,908 Kohlensäure.
0,400 „ 0,1605 Silber.
II. 0,420 „ 0,155 Wasser und 0,680 Kohlensäure.
0,600 „ 0,240 Silber.
III. 0,447 „ 0,163 Wasser.

Dieſs entspricht:

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
20 At. Kohlenstoff	1500,0	44,26	44,22	44,15	„
22 „ Wasserstoff	137,5	4,05	4,14	4,10	4,07
1 „ Silber	1351,6	39,88	40,12	40,00	„
4 „ Sauerstoff	400,0	11,81	„	„	„
	3389,1	100,00.			

Bei der Bestimmung des Silbers in diesem Salze ist es unerläfslich, den Rückstand mit etwas Salpetersäure zu glühen, weil man sonst stets Kohlensilber erhält, welches der Hitze widersteht. Dieses Kohlensilber ist matt, gelb und von constanter Zusammensetzung.

I. 0,770 von 0,400 cuminsaurem Silberoxyd gaben 0,1605 metallisches Silber.

Digitized by Google

II. 0,254 von 0,600 cuminsaurem Silberoxyd gaben 0,240 metallisches Silber.

Dieſs entspricht:

		berechnet.	gefunden. I.	gefunden. II.
1 At. Kohlenstoff	75,0	5,25	5,59	5,52
1 „ Silber . .	1351,6	94,75	94,41	94,48
	1426,6	100,00	100,00	100,00.

Bei Behandlung mit Salpetersäure giebt dieses Kohlensilber einen reichlichen Rückstand von Kohle.

Unterwirft man cuminsaures Silberoxyd der trockenen Destillation, so zersetzt es sich in Cuminsäure, Kohlensäure, Kohlensilber und Kohle. Aller Wasserstoff des Silbersalzes findet sich in der entweichenden Cuminsäure wieder. Da nun letztere 12 Aeq. Wasserstoff enthält, während das cuminsaure Silberoxyd nur 11 Aeq. enthält, so ist es klar, dafs 12 Aeq. cuminsaures Silberoxyd nur 11 Aeq. Cuminsäure liefern können; der überschüssige Sauerstoff entwickelt sich in der Form von Kohlensäure und die überschüssige Kohle bleibt, theils mit Silber verbunden, theils frei zurück. Folgende Gleichung versinnlicht diese Zersetzung:

$12\,(C_{20}\,H_{22}\,\left\}\begin{matrix}\\Ag\end{matrix}\right\}\,O_4) = C_{240}\,H_{264}\,Ag_{12}\,O_{48}$ geben:

11 Aeq. Cuminsäure	$11\,(C_{20}\,H_{24}\,O_4)$	=	$C_{220}\,H_{264}$	O_{44}
2 „ Kohlensäure	$2\,(C\,O_2)$	=	C_2	O_4
12 „ Kohlensilber	$12\,(C\,Ag)$	=	C_{12}	Ag_{12}
6 „ Kohle		=	C_6	
			$C_{240}\,H_{264}\,Ag_{12}\,O_{48}$.	

Erhitzt man cuminsaures Silberoxyd rasch, so erhält man aufserdem Cumen und etwas mehr Kohlensäure, in Folge der Zersetzung der Cuminsäure selbst; nämlich $C_{20}\,H_{24}\,O_4 = C_{18}\,H_{24} + C_2\,O_4$.

Digitized by Google

Das *cuminsaure Kali* ist zerfliefslich und nicht in regelmäfsiger Gestalt zu erhalten.

Das durch Sättigen von Ammoniak mit Cuminsäure dargestellte *cuminsaure Ammoniak* bildet lose Häufchen, die an der Luft matt werden, indem es wahrscheinlich Ammoniak verliert und in saures Salz übergeht.

Eine verdünnte Auflösung von cuminsaurem Ammoniak giebt mit Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag, ebensowenig mit Chlorbarium und Chlorcalcium. Eisenoxydsalze werden davon braungelb, Kupferoxydsalze hellblau gefällt.

Cuminsäureäther. Man erhält diese Verbindung durch Sättigen einer alkoholischen Auflösung von Cuminsäure mit salzsaurem Gas. Die Flüssigkeit wird dann im Wasserbade erhitzt zur Verjagung des Chlorwasserstoffäthers und des überschüssigen Alkohols. Der Rückstand wird destillirt und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron über Bleioxyd rectificirt.

Der Cuminsäureäther ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch nach Aepfeln. Er siedet bei 240°, der Dampf entzündet sich leicht und verbrennt mit bläulicher Flamme. In Wasser ist er unlöslich, aber löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Kalilauge regenerirt sich Alkohol und Cuminsäure.

I. 0,500 gaben 0,390 Wasser und 1,364 Kohlensäure.
II. 0,500 „ 0,389 „ „ 1,366 „

Dies entspricht:

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
24 At. Kohlenstoff	1800,0 —	75,00 —	74,39 —	74,50
32 „ Wasserstoff	200,0 —	8,33 —	8,66 —	8,64
4 „ Sauerstoff	400,0 —	16,67 —	16,95 —	16,86
	2400,0 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Digitized by Google

Um diese Formel, die sich in $C_{20}\ H_{22}\ O_3$, $C_4\ H_{10}\ O$ zerlegen läfst, einer Controle zu unterwerfen, wurde das spec. Gewicht des Dampfs des Cuminsäureäthers bestimmt.

Uebergewicht des Ballons . .	0,588
Temperatur der Luft . . .	6°
Temperatur des Dampfs . .	281°
Barometer	767 mm.
Capacität des Ballons . . .	188 C. C.
Zurückgebliebene Luft . . .	0

Gewicht des Liters Dampf = 8,640

Spec. Gewicht des Dampfs = 6,65.

Die Rechnung giebt:

24 Vol. Kohlenstoff . . .	19,722
32 „ Wasserstoff . . .	2,201
4 „ Sauerstoff . . .	4,410
	26,333

$$\frac{26{,}333}{4} = 6{,}583.$$

Der Cuminsäureäther besitzt demnach dieselbe Verdichtungsweise, wie der mit ihm leicht zu verwechselnde Benzoëäther; sein Brechungsvermögen ist 1,504, während das des letzteren 1,511 ist.

Cuminolkalium (Potassio-cuminol.)

Bringt man ein Stück trockenes Aetzkali in Cuminol, so dafs es davon ganz bedeckt wird, und erwärmt gelinde, so bildet sich um das Kali eine Vegetation von gallertartigem Ansehen, die zusehends gröfser wird, *ohne dafs irgend eine Gasentwickelung eintritt.* Diese Art von Ausblühung löst sich leicht von dem Kali ab, welches mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kam. Zwischen Fliefspapier gepreſst und in Wasser aufgelöst zersetzt sich dieses neue Produkt in Cuminol, welches obenauf schwimmt, und in Kali, das in Auflösung bleibt. Diese enthält indessen gleich-

Digitized by Google

zeitig eine grofse Quantität Cuminsäure, die durch Säuren daraus in weifsen krystallinischen Flocken gefällt wird.

Die Entstehung der Cuminsäure unter diesen Umständen, ohne Wasserzersetzung, läfst sich nur mit der Annahme erklären, dafs durch die Einwirkung von Kali auf das Cuminol zuerst ein Körper, $C_{20} \underset{K}{H_{21}} O_2$, analog dem Salicylkalium *) gebildet wird, der fähig ist, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und in cuminsaures Kali, $C_{20} \underset{K}{H_{21}} O_4$, überzugehen.

Von dieser Vorstellung ausgehend, wurden wir nothwendig dahin geführt, das Verhalten des Kaliums gegen Cuminol zu untersuchen. In der Kälte scheint keine Einwirkung statt zu finden, es wird aber matt und es entweichen aus der Flüssigkeit sehr kleine Gasblasen. Bei gelindem Erwärmen tritt eine heftige Reaction ein, begleitet von einer reichlichen Wasserstoffentwickelung; wenn man keinen langhalsigen Kolben genommen hat, so kann sich die Flüssigkeit selbst entzünden.

Ist das Kalium etwas im Ueberschufs gegen das Cuminol vorhanden, so erstarrt dieses völlig zu einer gallertartigen Masse, von absolut demselben Ansehen, wie das eben erwähnte Produkt. Durch Wasser wird sie augenblicklich in Cuminol und in Kali zersetzt; an der Luft verwandelt sie sich nach und nach in cuminsaures Kali und diese Transformation geht rasch genug vor sich, um die Analyse unausführbar zu machen.

Nichts desto weniger scheint uns die Existenz des Cuminolkaliums erwiesen zu seyn; man mufs folglich zwei verschiedene Perioden bei der Bildung der Cuminsäure durch Einwirkung von Kali auf das Cuminol annehmen. In der ersteren giebt 1 Aeq. Kalihydrat 1 Aeq. Sauerstoff an

*) Diese Annalen Bd. XXX. S. 161.

Digitized by Google

1 Aeq. Wasserstoff des Cuminols ab, während das Metall sich dem Wasserstoff substituirt:

$$C_{20}\,H_{24}\,O_2 + K\,O,\,H_2\,O \qquad C_{20}\,\underset{K}{H_{22}}\,O_2 + H_4\,O_2.$$

In der zweiten Periode tritt der Sauerstoff der vorhandenen 2 Atome Wasser an das neue Produkt, wodurch cuminsaures Kali und 4 At. freier Wasserstoff entstehen.

$$C_{20}\,\underset{K}{H_{22}}\,O_2 + H_4\,O_2 = C_{20}\,\underset{K}{H_{22}}\,O_4 + H_4.$$

Zur Bestätigung dieser Thatsache erwähnen wir noch, dafs man bisweilen bei der Bereitung der Cuminsäure keine Wasserstoffentwickelung bemerkt, namentlich wenn das geschmolzene Kali nicht heifs genug ist. In niedriger Temperatur bewirkt das Kali also nur die Bildung von Cuminolkalium, welches bei Luftzutritt in cuminsaures Kali übergeht. Das Wasser des Kalihydrats wird also nur zersetzt, wenn die Reaction durch die Wärme begünstigt wird.

Mit einer wässrigen Kalilösung, ebenso mit blofsem Wasser, zersetzt sich das Cuminol schon bei gewöhnlicher Temperatur; in diesem Falle entwickelt sich merkwürdiger Weise der Wasserstoff nicht, sondern er bildet mit einer gewissen Quantität Cuminol eine neue ölartige Verbindung. Die Kalilauge enthält gleichzeitig eine grofse Quantität Cuminsäure, welche durch Mineralsäuren daraus gefällt wird. Die Bildung dieser Säure kann nicht der Einwirkung der Luft zugeschrieben werden, da wir den Versuch in einer verschlossenen Flasche anstellten.

Chlorcuminol.

Leitet man, im zerstreuten Licht, trockenes Chlorgas in gleichfalls trockenes Cuminol, so wird das Gas unter Salzsäurebildung absorbirt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst roth, unter Erhitzung, nach und nach verschwindet diese Farbe und nach einigen Stunden wird kein Chlor mehr verschluckt. Nach

Digitized by Google

dem Austreiben des überschüssigen Chlors und der aufgelösten Salzsäure durch einen Strom von Kohlensäure erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und einen sehr starken, von dem des Cuminols verschiedenen Geruch besitzt.

Dieses Produkt verändert sich sehr schnell an der Luft, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, so dafs man es sogleich in eine gut verschliefsbare Flasche bringen mufs. Selbst bei Beobachtung dieser Vorsicht hält es sich indessen nicht 24 Stunden lang unverändert, da die kleine Luftschichte in dem Glase schon hinreicht, die Zersetzung einzuleiten. Vielleicht zersetzt es sich auch freiwillig, ohne Hinzutritt von feuchter Luft.

Bei der Destillation zersetzt sich das Chlorcuminol in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel.

Im frisch bereiteten Zustande ist es fast farblos, es wird aber nach und nach roth, indem es sich schwach trübt und salzsaure Dämpfe ausstöfst. Wir werden sogleich auf diese Zersetzungsweise zurückkommen.

Es war zu vermuthen, dafs ein so veränderlicher Körper bei der Analyse nur annähernde Resultate geben würde, selbst wenn man ihn unmittelbar nach der Bereitung verbrannte. Die erhaltenen Zahlen erlauben indessen dennoch seine Zusammensetzung als sicher festzustellen, namentlich wenn man die Zersetzung berücksichtigt, welche er durch Alkalien erfährt.

I. 0,500 gaben 0,300 Wasser und 1,179 Kohlensäure.
II. 0,554 „ 0,320 „ „ 1,320 „
0,745 „ 0,670 Chlorsilber.

Dieſs entspricht:

Digitized by Google

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
20 At. Kohlenstoff	1500,0 —	65,79 —	64,30 —	64,98
22 „ Wasserstoff	137,5 —	6,03 —	6,66 —	6,42
2 „ Chlor . .	442,6 —	19,41 —	22,18	„
2 „ Sauerstoff	200,0 —	8,77	„	„
	2280,1 —	100,00.		

Der gefundene Kohlenstoff ist etwas zu gering, der Wasserstoff und das Chlor dagegen zu hoch, was indessen nicht anders seyn konnte, da das Chlorcuminol fortwährend Salzsäure enthält, was von der erwähnten Zersetzung herrührt.

Das Cuminol verliert also, mit der Substitutionstheorie ganz im Einklang, bei Behandlung mit trockenem Chlor im zerstreuten Licht 1 Aeq. Wasserstoff und nimmt dafür 1 Aeq. Chlor auf. Im directen Sonnenlicht geht diese Zersetzung weiter, indem vielleicht aller Wasserstoff ausgeschieden wird. Wir werden später dieses Verhalten näher untersuchen.

Hält man die obige Chlorverbindung einige Augenblicke mit Kalilauge im Sieden, so löst sie sich völlig auf und Säuren fällen aus der Auflösung reine Cuminsäure; salpetersaures Silberoxyd fällt daraus ebenfalls Chlorsilber. Man giebt sich hiervon leicht durch die Gleichung

$$C_{20}\,H_{22}\,Cl_2\,O_2 + H_1\,O_2 = C_{20}\,H_{24}\,O_4 + H_2\,Cl_2$$

Rechenschaft; es zersetzt sich nämlich 1 Aeq. Chlorcuminol mit 2 Aeq. Wasser in 1 Aeq. Cuminsäure und 1 Aeq. Salzsäure.

Wasser allein bewirkt schon diese Zersetzung, nur langsamer. Ein Tropfen Chlorcuminol ist, an feuchter Luft, nach 24 Stunden in weiße Krystalle von Cuminsäure umgewandelt. Wenn die Luft ganz mit Feuchtigkeit beladen ist, so geht diese Umwandlung noch rascher vor sich; haucht

man auf einen, an einem Glasstabe hängenden Tropfen Chlorcuminol, so wird er augenblicklich trübe und stöfst saure Dämpfe aus. — Die Leichtigkeit, mit welcher das Chlorcuminol sich säuert, liefs vermuthen, dafs man mittelst Chlorcuminol und wasserfreiem Alkohol Cuminsäureäther erhalten könne. Einige in dieser Absicht angestellte Versuche gaben indessen kein Resultat.

Wir waren nicht glücklicher bei der Aufsuchung des *Cuminamids*, durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Chlorcuminol. Die dabei eintretende Zersetzung scheint der analog zu seyn, welche das Chlorbenzoyl unter denselben Umständen erleidet. Leitet man Ammoniak in eine weingeistige Auflösung von Chlorcuminol *), so wird das Gas vollkommen absorbirt, indem sich augenblicklich eine grofse Quantität Salmiak niederschlägt. Bringt man, nach beendigter Einwirkung, das Gemenge auf ein Filter, so geht eine bräunliche Flüssigkeit durch, die beim Concentriren noch mehr Salmiak liefert, ohne einen andern festen Körper. Durch Wasserzusatz läfst sich aus dieser Flüssigkeit ein chlorhaltiges Oel abscheiden, welches mit Kali Cuminsäure liefert und das beim Erhitzen in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel zerfällt. Es scheint hiernach, dafs das Ammoniakgas nur auf die Salzsäure wirkt, welche in dem Chlorcuminol aufgelöst ist, wenn es schon etwas alt ist; die Menge des gebildeten Salmiaks ist aber zu grofs, als dafs man glauben könnte, das Chlorcuminol habe keine Zersetzung erlitten.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chorcuminol mit carmoisinrother Farbe, unter Entwickelung von Salzsäure auf. Läfst man das Gemenge an der Luft stehen, so bilden sich darin, nach einigen Augenblicken Krystalle von Cuminsäure.

*) Nimmt man blofs Chlorcuminol, so wird das Gemenge so dick, dafs sich die Röhre verstopft.

Digitized by Google

Es ist endlich noch zu erwähnen, dafs sich, wenn bei der Darstellung des Chlorcuminols das Cuminol nicht ganz trocken ist, eine grofse Quantität Cuminsäure erzeugt. Man entdeckt die Gegenwart der letzteren sehr leicht durch Destillation einer Portion des Produkts; wenn keine Cuminsäure darin enthalten ist, so erhält man nur Salzsäure, Kohle und ein Oel, im entgegengesetzten Falle setzt sich im Retortenhalse Cuminsäure ab.

Bromcuminol.

Das Verhalten des trockenen oder feuchten Chlors gegen Cuminol ist absolut dasselbe, wie das des Chlors. Mit trockenem Brom erzeugt sich Bromcuminol, welches ölartig, schwerer als Wasser ist und sich eben so leicht, wie die entsprechende Chlorverbindung in Bromwasserstoffsäure und Cuminsäure zersetzt. Mit feuchtem Chlor entsteht aufserdem eine gewisse Quantität Cuminsäure.

Wir haben die Analyse des Bromcuminols aus dem Grunde unterlassen, weil aus seiner Zersetzungsweise hinreichend hervorgeht, dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_{20}\ H_{22} \\ Br_2 \end{matrix}\right\} O_2$ ausgedrückt werden mufs.

Cumen, Zersetzungsprodukt der Cuminsäure.

Wie schon erwähnt, theilt die Cuminsäure viele Eigenschaften mit der Benzoësäure, so dafs sie, ohne Analyse, mit einander verwechselt werden könnten. Diese Analogie erstreckt sich selbst auf die Zersetzungsprodukte der beiden Säuren.

Die Chemiker kennen die schönen Untersuchungen von Mitscherlich über das Benzin und die daraus abgeleiteten Verbindungen, die von hohem wissenschaftlichem Werthe sind, weil sie theoretische Fragen entscheiden, welche gegenwärtig sehr lebhaft verhandelt werden. In Deutschland,

Digitized by Google

wo diese Untersuchungen doch ausgeführt wurden, hat man sie nur wenig zu schätzen gewufst, weil man sich zu ausschliefslich durch Ansichten leiten liefs, welchen sie offenbar entgegen standen. Für uns, die wir nicht blind einem Systeme anhängen, dessen Unzulänglichkeit durch manche Thatsachen erwiesen werden kann, sind diese Untersuchungen von mächtiger Hülfe gewesen, da wir durch sie unsere eigenen Resultate controliren und so der Typentheorie eine neue Stütze verschaffen konnten *).

---

*) Die neueste französische Chemie hat, offenbar des unbeschränkten Besitzes wegen, eine neue Bezeichnungs- und Entwickelungsweise erfunden, wodurch jede Art von Discussion und Forschung über die Constitution gewisser Verbindungen ausgeschlossen und vermieden wird. In wie weit dieſs die Wissenschaft tiefer und gründlicher macht, will ich dahingestellt seyn lassen, nur soviel ist gewifs, dafs wir unter *Radikal* ein gewisses Ding von gewissen Eigenschaften und einem gewissen Verhalten verstehen, an welches sich eine Reihe von Gedanken und Schlüssen anknüpfen lassen. Dieses Etwas ist in der französischen Chemie neuerdings verbannt und durch ein Wort *Typus* ersetzt (substituirt), unter welchem man gewisse Verhältnisse von Elementen in einer gewissen Form mit einander vereinigt sich denkt oder vielmehr *nicht* denkt, denn ein Anknüpfen von Gedanken ist davon ausgeschlossen. Was man in Frankreich Typus nennt, sieht unsern Radikalen so aufserordentlich ähnlich, dafs es wohl schwer seyn würde, einen Unbefangenen von der Verschiedenheit zu überzeugen. Anstatt also zu sagen, das Cuminol verhält sich wie Benzoylwasserstoff, sagt man in Frankreich, es gehört in die Klasse des Bittermandelöltypen, und wenn wir sagen, dafs die Benzoësäure, mit Kalk destillirt, einen Körper giebt, in dem die Elemente in einer andern Form zusammengetreten sind, so dafs dieser Körper ein anderes Radikal enthält, so sagt die französische Chemie, er gehört einem andern Typus an. Dieſs Verfahren dreht sich also um einen Streit in Worten, ganz bedeutungslos für die Sache selbst; nur eine Genügsamkeit, welche leicht zufrieden zu stellen ist, kann eine so unbedeutende Wortveränderung zu einer grofsen Entdeckung erheben. Seit fünf und mehr Jahren drehen sich in Frankreich die Arbeiten der Chemiker um Kleinigkeiten ähnlicher Art, und die Folge davon ist, dafs uns ihre Forschungen in dem eigentlichen Felde der Erfahrung nicht genügen, dafs sie die Wissenschaft nicht weiter ge-

Digitized by Google

Nach dieser Theorie müssen wir, wenn wir die Cuminsäure denselben Bedingungen unterwerfen, wie die Benzoësäure, eine dem Benzin analoge Verbindung erhalten. Unsere Erwartung hat sich auch vollkommen bestätigt.

Wir unterwarfen ein inniges Gemenge von 6 Th. krystallisirter Cuminsäure und 24 Th. Aetzbaryt der trockenen Destillation. In die Vorlage ging eine völlig farblose Flüssigkeit über und der Rückstand hatte sich nicht geschwärzt, er enthielt kohlensauren Baryt, gemengt mit überschüssigem Aetzbaryt. Nimmt man nicht mehr als 6 Grm. Cuminsäure auf einmal, so erhält man, bei gut geleiteter Temperatur, nur die angeführten Produkte; selbst wenn man sich gröfsere Quantitäten der Flüssigkeit verschaffen will, ist es nicht vortheilhaft viel Säure auf einmal zu destilliren.

Das Cumen ist ganz farblos, von sehr angenehmem, dem Benzin ähnlichen Geruch; es bricht das Licht stark, ist flüchtig, ohne Zersetzung destillirbar und siedet constant bei 144°.

I. 0,400 gaben 0,358 Wasser und 1,315 Kohlensäure.
II. 0,400 „ 0,405 „ „ 1,484 „

Diefs entspricht:

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
18 At. Kohlenstoff	1350,0 — 90,00	— 89,66	— 89,95
24 „ Wasserstoff	150,0 — 10,00	— 9,94	— 9,99
	1500,0 — 100,00	— 99,60	— 99,94.

Die Bestimmung des spec. Gewichts des Cumendampfs

---

bracht haben. Die Grundtypen ihrer Typen, der Bittermandelöltypus, Aldehydtypus, Essigsäuretypus, Sulfobenzentypus, Sumpfgastypus sind deutsche Entdeckungen, sie sind Früchte der Theorie der Radikale; die eigentlichen wahren und bleibenden Entdeckungen der französischen Typentheorie, nämlich diejenigen, zu welchen diese Theorie allein geführt hat, zu welchen die Theorie der Radikale nicht führen konnte, man wird sie vergeblich suchen. J. L.

Digitized by Google

gab folgende, diese Zusammensetzung ganz bestätigende Resultate:

Uebergewicht des Ballons .	0,364
Temperatur des Dampfs . .	184°
Temperatur der Luft . . .	24°
Barometer	759 mm.
Capacität des Ballons . . .	180 C. C.
Zurückgebliebene Luft . .	2 C. C.
Dichtigkeit des Dampfs . .	3,96.

Die Rechnung giebt:

18 Vol. Kohlenstoffdampf . . .	14,868
24 „ Wasserstoff	1,651
	16,519

$$\frac{16,519}{4} = 4,12.$$

Die dem Versuch unterworfene Flüssigkeit war ganz farblos geblieben.

Die Bildung des Cumens erklärt sich leicht. Drückt man die Cuminsäure durch $C_{20}\ H_{24}\ O_4$ aus, so ist $C_2\ O_4$, d. h., 2 Aeq. Kohlensäure, von dem Baryt zurückgehalten worden, während $C_{18}\ H_{24}$ überging; $C_{20}\ H_{24}\ O_4 = C_2\ O_4 + C_{18}\ H_{24}$, auf dieselbe Art, wie das Benzin aus der Benzoësäure entsteht.

Wir werden später zeigen, dafs die Zimmtsäure eine analoge Verbindung, $C_{16}\ H_{16}$, liefert, welche wir *Cinnamen* nennen; es ist isomer mit dem Benzin, aber von anderer Verdichtungsweise. Die Formel, mit der wir es bezeichnen, entspricht 4 Vol. Dampf, wie die des Benzens (Benzin's) und Cumens.

Das Cumen ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Holzgeist und ätherischen Oelen. Durch Kali, weder durch aufgelöstes, noch durch schmelzendes, wird es nicht verändert. Salpetersäure zersetzt es in der Kälte nicht; beim Erhitzen bildet sich ein Oel,

Digitized by Google

welches schwerer ist, als Wasser und das dem Mitscherlich'schen Nitrobenzin analog zu seyn scheint. Bei längerem Sieden mit ganz concentrirter Salpetersäure erhält man eine eigenthümliche, krystallinische Säure, die sich leicht in Aetzkali löst und daraus durch stärkere Säuren wieder gefällt wird.

Cumenschwefelsäure.

Mit rauchender Schwefelsäure und Cumen entsteht eine eigenthümliche Säure, welche der Benzinschwefelsäure von Mitscherlich entspricht. Diese Säure, welche wir *Cumenschwefelsäure* nennen, erhält man sehr leicht in Verbindung mit Baryt.

Man übergiefst 1 Th. Cumen mit 2 Th. rauchender Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstabe um, bis sich alles Cumen in der Säure gelöst hat. Nimmt man gröfsere Mengen, so läfst man das Gemenge in einem verstopften Glase stehen, wo die Auflösung nach und nach vor sich geht.

Diese Auflösung ist dunkelbraun; sie wird mit ohngefähr dem vierfachen Volum Wasser vermischt, wo sie ganz farblos wird. Waren die beiden Körper lange genug in Berührung, so bleibt alles Cumen in Auflösung. Die Flüssigkeit wird, unter schwacher Erwärmung, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und verdampft. Die Auflösung giebt beim Verdampfen glänzende Krystalle von cumenschwefelsaurem Baryt; wenn sie concentrirt genug ist, so gesteht sie selbst zu einer Masse. Die farblose Mutterlauge liefert bis zum letzten Tropfen dasselbe Salz.

Der cumenschwefelsaure Baryt bildet äufserst schöne, perlmutterglänzende Blättchen; das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Resultate:

I. 0,499 gaben 0,193 Wasser und 0,730 Kohlensäure.
II. 0,600 „ 0,235 „ „ 0,880 „

Digitized by Google

III. 0,550 gaben 0.462 schwefelsauren Baryt nach der Verbrennung mit Salpeter und kohlensaurem Kali.

IV. 0,700 gaben, mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, 0,301 schwefelsauren Baryt.

V. 0,508 gaben 0,225 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff . . .	39,89	39,99	„	„	„
Wasserstoff . . .	4,29	4,35	„	„	„
Barium	„	„	„	25,45	26,02
Schwefel . . .	„	„	11,59	„	„

Nach der Formel $C_{18}\ H_{22}\ (S\ O_2)\ S\ O_3$, Ba O müfste man haben:

		in 100 Theilen.
18 At. Kohlenstoff	1350,0 —	40,33
22 „ Wasserstoff	137,5 —	4,10
2 „ Schwefel	402,3 —	12,02
1 „ Barium	856,8 —	25,64
6 „ Sauerstoff	600,0 —	17,91
	3346,6 —	100,00.

Die Zusammensetzung des cuminschwefelsauren Baryts ist also der des benzinschwefelsauren, $C_{12}\ H_{10}\ (S\ O_2)\ S\ O_3$, Ba O analog; es ist nämlich Cumen, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch $S\ O_2$ vertreten und das dann mit 1 Aeq. schwefelsaurem Baryt verbunden ist.

Der cumenschwefelsaure Baryt ist leicht in Wasser und auch in Alkohol und Aether löslich. Die anderen cumenschwefelsauren Salze sind ebenfalls leicht löslich. Eine wässerige Auflösung von cumenschwefelsaurem Baryt wird durch Chorcalcium, essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Kupferchlorid u. s. w. nicht gefällt.

Die Existenz der Aetherschwefelsäure und Aetherkohlensäure erlaubt es, über die Constitution der Aetherschwe-

Digitized by Google

felsäure und der Aetherkohlensäure eine Hypothese auszusprechen, welche uns von Interesse zu seyn scheint.

Drückt man die

Aetherschwefelsäure aus durch . . .	$C_4\ H_{12}\ O_2, S_2\ O_6$
die Aetherkohlensäure durch	$C_4\ H_{12}\ O_2, C_2\ O_4$
ihre Salze folglich durch	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_{10}\\ Ba\end{matrix}\right\} O_2, S_2\ O_6$
und	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_{10}\\ Ba\end{matrix}\right\} O_2, C_2\ O_4$
so hat man für die Cuminsäure . . .	$C_{18}\ H_{24}, C_2\ O_4$
für die Cumenschwefelsäure	$C_{18}\ H_{24}, S_2\ O_6$
für die cuminsauren Salze	$\left.\begin{matrix}C_{18}\ H_{22}\\ Ba\end{matrix}\right\}, C_2\ O_4$
für die cumenschwefelsauren Salze .	$\left.\begin{matrix}C_{18}\ H_{22}\\ Ba\end{matrix}\right\}, S_2\ O_6$

Die Aethersäuren entstehen direct aus Alkohol und Schwefel- oder Kohlensäure; die Cumenschwefelsäure entsteht direct aus Cumen und Schwefelsäure; es handelte sich also darum, auf dieselbe Art die Cumenkohlensäure zu erzeugen, die nichts anderes, als Cuminsäure ist. Mit Benzin oder Cumen in dieser Absicht angestellte Versuche würden wahrscheinlich zu interessanten Resultaten führen. Da die Kohlensäure eine ziemlich schwache Säure ist, so müßte man gleichzeitig eine Base, Kali z. B., mit zu Hülfe nehmen, wie es Dumas und Peligot bei der Darstellung des ätherkohlensauren Kali's gethan haben. †

Retinylschwefelsäure.

Die von uns für das Cumen gefundene Zusammensetzung ist absolut dieselbe, wie die von Pelletier und Walter dem *Retinyl* (retinylène) zugeschriebene, einem bei der Destillation der Harze sich bildenden Kohlenwasserstoff. Ferner stehen sich die Verdichtungsweise, der Siedpunkt und die meisten Eigenschaften beider Körper so nahe, daß man

sie für identisch halten sollte. Die Formel C_{18} H_{24} entspricht wirklich 4 Vol. Dampf für das Cumen und das Retinylen. Der Siedpunkt des letzteren liegt bei 150°, der des ersteren bei 144°, welche Differenz vielleicht daher rührt, dafs beide Bestimmungen unter verschiedenem Druck gemacht wurden.

Um zu sehen, ob beide Körper wirklich identisch seyen, suchten wir das Retinylen mit Schwefelsäure zu verbinden und das dem cumenschwefelsauren Baryt entsprechende Salz darzustellen. Das Retinylen verhält sich gegen rauchende Schwefelsäure wie das Cumen, nur schien es von der Säure weniger leicht angegriffen zu werden; es löste sich darin indessen völlig mit rothbrauner Farbe auf; bei Wasserzusatz wurde die Auflösung farblos, die dann, nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt, ein lösliches Barytsalz lieferte.

Dieses Salz besitzt indessen nicht ganz die nämlichen Eigenschaften wie der cumenschwefelsaure Baryt. Es ist weniger löslich als letzterer und seine verdampfte Auflösung erstarrt beim Erkalten nicht zu einer Masse, sondern läfst nach und nach krystallinische Krusten fallen, die nicht den Perlmutterglanz des ersteren Salzes besitzen.

Um den retinylschwefelsauren Baryt ganz rein zu erhalten, verdampft man die wässerige Auflösung zur Trockne und behandelt mit Aether; dieser zieht eine gewisse Quantität harzartiger Materie aus, womit das Salz bisweilen verunreinigt ist.

0,650 gaben, bei 100° getrocknet, 0,97 Kohlensäure und 0,253 Wasser.

0,401 gaben, mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt, 0,171 schwefelsauren Baryt.

0,932 gaben, mit Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, 0,370 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht:

Digitized by Google

			berechnet.	gefunden.
18 At.	Kohlenstoff	1350,0 —	40,33 —	40,09 *)
22 „	Wasserstoff	137,5 —	4,10 —	4,32
1 „	Barium	856,8 —	25,64 —	25,00
2 „	Schwefel	402,3 —	12,02 —	12,06
6 „	Sauerstoff	600,0 —	17,91 —	„
		3346,6 —	100,00.	

Diese Analysen beweisen, dafs der retinylschwefelsaure Baryt mit dem cumenschwefelsauren isomer ist, die Atome sind darin aber wahrscheinlich auf andere Weise geordnet.

Der retinylschwefelsaure Baryt ist in absolutem Alkohol wenig löslich, während der cumenschwefelsaure darin leicht löslich ist. Die übrigen retinylschwefelsauren Salze sind ebenfalls in Wasser löslich.

Einige Chemiker geben an, dafs die Produkte der Destillation von Steinkohlen Benzin (Laurent's Phen) enthielten; wir wissen indessen nicht, ob die Identität dieses Körpers durch den Versuch erwiesen worden ist. Möglicherweise verhält es sich mit dieser Identität, wie mit der, die uns anfangs zwischen Cumen und Retinylen zu bestehen schien.

Cinnamen.

Unterwirft man ein inniges Gemenge von 1 Th. Zimmtsäure und 4 Th. Baryt der Destillation, so erhält man eine farblose flüchtige Flüssigkeit: bei gelindem Erhitzen schwärzt sich der Rückstand kaum und aufser dieser Flüssigkeit, die wir *Cinnamen* nennen, bildet sich nur noch Kohlensäure, die mit dem Baryt in Verbindung bleibt.

0,310 über Chlorcalcium getrockneten Cinnamen gaben 0,215 Wasser und 1,050 Kohlensäure.

Diefs entspricht:

*) Der geringe Ueberschufs von Kohle rührt von harzartiger Materie her, die durch Krystallisation nicht völlig zu entfernen war.

Digitized by

		berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff . .	1200,0	— 92,30	—	92,35
16 „ Wasserstoff . .	100,0	— 7,70	—	7,70
	1300,0	— 100,00	—	100,05.

Diese Zusammensetzung wird durch das spec. Gewicht des Cinnamendampfs bestätigt.

Temperatur der Luft	25°
Temperatur des Dampfs . . .	182°
Uebergewicht des Ballons . .	0,275
Capacität des Ballons	176 C.C.
Luftdruck	764 mm.
Zurückgebliebene Luft . . .	0

Spec. Gewicht des Dampfs = 3,55.

Die Formel $C_{16} H_{16}$ giebt:

16 Vol. Kohlenstoff	13,184
16 „ Wasserstoff	1,101
	14,285

$$\frac{14,285}{4.} = 3,57.$$

Das Cinnamen entspricht also 4 Vol. Dampf, wie das Benzen, $C_{12} H_{12}$, das Cumen, $C_{18} H_{24}$, und das Sumpfgas $C_2 H_8$. Es gehört einer Reihe von isomeren Kohlenwasserstoffen an, in welchen das Verhältnifs der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen, wie 1 : 1 ist. Das Benzen und das Retinolen von Pelletier und Walter gehören ebenfalls dieser Reihe an:

$C_8 H_8$	unbekannt	
$C_{12} H_{12}$	Benzin	= 4 Vol. Dampf
$C_{16} H_{16}$	Cinnamen	= 4 „ Dampf
$C_{20} H_{20}$	unbekannt	
$C_{24} H_{24}$	unbekannt	
$C_{28} H_{28}$	unbekannt	
$C_{32} H_{32}$	Retinolen	= 4 „ Dampf.

Digitized by Google

Das Cinnamen besitzt einen dem Benzin sehr ähnlichen Geruch; es verändert sich nicht an der Luft, siedet bei 140°, wird durch Kali nicht zersetzt und scheint mit rauchender Schwefelsäure eine eigenthümliche Säure zu bilden.

Salpetersäure verwandelt es in einen krystallisirten Körper, der Benzoësäure zu seyn scheint.

Chlor und Brom verbinden sich mit dem Cinnamen; letzteres bildet damit eine krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung; wir nennen sie *Bromcinnamen*. — Es bildet farblose Nadeln, die man leicht erhält, wenn man überschüssiges Brom mit Cinnamen zusammenbringt. Sie werden zwischen Fliefspapier gepreßt und in Aether umkrystallisirt.

0,500 gaben 0,670 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

Dies entspricht;

			berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff	1200,0	—	36,84	—	36,55
16 „ Wasserstoff	100,0	—	3,07	—	3,04
4 „ Brom . .	1956,6	—	60,09	—	„
	3256,6	—	100,00.		

Das Bromcinnamen wird durch eine Auflösung von Kali zersetzt, unter Bildung von Bromkalium und eines bromhaltigen Produkts, welches wahrscheinlich die Formel $C_{16} H_{14} Br_2$ hat. Dieses Verhalten wäre dem des Chlorbenzins ähnlich.

Bei Gelegenheit einer Arbeit über den flüssigen Storax, der bekanntlich Zimmtsäure enthält, machte E. Simon *) einige Versuche mit dieser Säure und fand, dafs sich, bei ihrer Destillation mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, Bittermandelöl bildet. Er fand ferner, dafs man bei der Destillation mit Kalk ein Oel von der Zusammensetzung des Benzins erhält, welches er *Cinnamomin* nannte.

*) Diese Annalen Bd. XXXI. S. 265.

Digitized by Google

Dieses Oel ist ohne Zweifel mit dem identisch, welches wir mittelst Baryt erhalten haben.

Bemerkungen über die Constitution des Cuminols und seiner Verbindungen.

Durch die vorstehenden Analysen glauben wir die Zusammensetzung des Cuminols und der daraus entstehenden Körper festgestellt zu haben; wir haben nur einige Worte über die Betrachtungsweise ihrer Constitution zu sagen.

Die Formeln des Cuminols sind den Formeln des Bittermandelöls oder des Salicylwasserstoffs und ihrer Zersetzungsprodukte vollkommen analog; nämlich:

$C_{20}H_{24}O_2$	Cuminol . .	$C_{14}H_{12}O_2$	Bittermandelöl
$C_{20}H_{24}O_4$	Cuminsäure .	$C_{14}H_{12}O_4$	Benzoësäure
$C_{20}H_{22}Ag\}O_4$	cumins. Silber	$C_{14}H_{10}Ag\}O_4$	benzoës. Silber.
$C_{20}H_{22}Cl_2\}O_2$	Chlorcuminol	$C_{14}H_{10}Cl_2\}O_2$	Chlorbenzoyl
$C_{20}H_{22}Br_2\}O_2$	Bromcuminol	$C_{14}H_{10}Br_2\}O_2$	Brombenzoyl
$C_{18}H_{24}$	Cumen . .	$C_{12}H_{12}$	Benzen.
$C_{18}H_{24}S_2O_6$	Cumenschwfls.	$C_{12}H_{12}, S_2O_6$	Benzenschwefels.
$C_{18}H_{22}Ba\}S_2O_6$	cumenschwfls. Baryt	$C_{12}H_{10}Ba\}S_2O_6$	benzenschwefelsaurer Baryt.

Die Anhänger der Theorie der Radikale können also ein eigenthümliches Radikal annehmen, das *Cumyl*, $C_{20}H_{11}O_2$ = Cm, analog dem Benzoyl, wornach man folgende Reihe hätte:

Cm H_2	Cumylwasserstoff . .	Bz H_2	Benzoylwasserstoff
Cm Cl_2,	Chlorcumyl	Bz Cl_2	Chlorbenzoyl
Cm Br_2	Bromcumyl	Bz Br_2	Brombenzoyl
Cm O	wasserfr. Cuminsäure	Bz O,	wasserfr. Benzoësäure
Cm O + aq	krystall. „	Bz O + aq	kryst. Benzoësäure.

Es läfst sich aber unmöglich das Cumen und die daraus abgeleiteten Verbindungen dieser Reihe anschliefsen. Wir

betrachten diese Körper, der Typentheorie getreu, auf folgende Weise:

I. Type des Aldehyds (Benzoylwasserstoffs etc.). Entsteht aus dem Alkoholtypen durch Verlust von H_4, ohne Substitution.

C_{20}	H_{24}	O_2	Cuminol
C_{20}	H_{22}, K	O_2	Cuminolkalium
C_{20}	H_{22}, Cl_2	O_2	Chlorcuminol
C_{20}	H_{22}, Br_2	O_2	Bromcuminol

II. Type der Essigsäure (Benzoë-, Ameisensäure etc.). Entsteht aus dem vorhergehenden Typen durch Aufnahme von O_2, ohne etwas zu verlieren.

C_{20}	H_{24}	O_4	krystall. Cuminsäure
C_{20}	H_{22}, Ag	O_4	cuminsaures Silberoxyd
C_{20}	H_{22}, Ba	O_4	cuminsaurer Baryt.

III. Type des Sumpfgases (Benzens, Cinnamens etc.). Bildet sich aus dem Säuretypen durch Verlust von C_2 O_4, ohne Substitution:

C_{18}	H_{24}	Cumen.

IV. Type der Benzenschwefelsäure (Naphtalinschwefelsäure etc.). Läfst sich betrachten als entstanden durch directe Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit wasserfreier Schwefelsäure:

C_{18}	H_{24}, S_2	O_6	Cumenschwefelsäure
C_{18}	H_{22}, S_2, Ba	O_6	cumenschwefelsaurer Baryt.

Diese Betrachtungsweise des Cuminols und seiner Verbindungen hat den Vortheil, dafs jede Art eines hypothetischen Körpers ausgeschlossen ist.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Cymen; Kohlenwasserstoff des Römisch-Kümmelöls.

Dieser Körper, welcher das Cuminol in dem Römisch-Kümmelöl beständig begleitet, kann durch blofse Destillation nicht rein daraus abgeschieden werden. Obschon er viel flüchtiger ist als der sauerstoffhaltige Bestandtheil dieses Oels, so reifst er immer eine gewisse Quantität mit sich über, so dafs man zu seiner Isolirung ein chemisches Mittel anwenden mufs.

Dieses Mittel besteht, wie schon erwähnt, in der Rectification der zuerst übergegangenen Portionen des Oels über schmelzendes Kali. Das Kali hält alles Cuminol als Cuminsäure zurück, während das Cymen rein übergeht.

Das Cymen ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 165°, destillirt unverändert über und ist im Allgemeinen beständiger als das Cuminol. Es ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leichtlöslich dagegen in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen; rauchende Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe und ohne Entwickelung von schwefliger Säure, wenn man Erhitzung vermeidet. Es entsteht dabei eine Verbindung von Cymen mit Schwefelsäure, welche alle Eigenschaften der Aethersäuren besitzt. Sie wird von Wasser aufgelöst, indem die rothe Farbe verschwindet.

Salpetersäure von mittlerer Concentration greift das Cymen in der Kälte nicht an; beim Erhitzen entwickelt sich salpetrige Säure und das Cymen geht nach und nach in eine eigenthümliche Säure über, die beim Erkalten als käsige Masse herausfällt. Diese Säure ist ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt nur sehr schwer, zer-

Digitized by Google

setzt sich in der Wärme, und sublimirt theilweise in sehr feinen leichten Nadeln oder wolligen Flocken.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Cymen, unter Bildung der nämlichen Säure und eines gelben Harzes.

Von Aetzkali wird das Cymen durchaus nicht zersetzt.

Chlor und Brom wirken schon in der Kälte darauf ein, unter Entwickelung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, und Bildung eines chlor- oder bromhaltigen Körpers, der sich bei der Destillation zersetzt.

Das Cymen gab, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, folgende Resultate:

I.	0,516	gaben	1,690	Kohlensäure	und	0,511 Wasser.
II.	0,400	„	1,305	„	„	0,380 „
III.	0,500	„	1,630	„	„	0,480 „

Dies entspricht:

		berechnet.		gefunden.		
				I.	II.	III.
20 At.	Kohlenstoff . . .	1500,0	89,5	89,3	89,0	88,9
28 „	Wasserstoff . . .	175,0	10,5	11,0	10,6	10,9
		1675,0	100,0.			

Diese Zusammensetzung stimmt mit dem spec. Gewicht des Cymendampfes überein.

	I.		II.
Uebergewicht des Ballons . .	0,409	—	0,700
Temperatur des Dampfs . . .	222°	—	224°
„ der Luft	22°	—	16°
Barometer	760mm.	—	762mm.
Capacität des Ballons	195 C.C.	—	320 C.C.
Zurückgebliebene Luft . . .	3 C.C.	—	0
Spec. Gewicht des Dampfs . .	4,59	—	4,70

Die Rechnung giebt:

20 Vol.	Kohlenstoffdampf	16,852
28 „	Wasserstoff	1,926
		18,778

$$\frac{18,778}{4} = 4,69.$$

Das Cymen besitzt also dieselbe Zusammensetzung und Verdichtungsweise, wie das durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Camphor erhaltene Camphen. Es ist ferner isomer mit dem Körper, welchen Deville kürzlich bei Zersetzung von Terpentinöl mit Kohlensäure, in höherer Temperatur, erhielt. Das Cymen theilt auch mit dem Camphen die Eigenschaft mit Schwefelsäure eine Art Aethersäure zu bilden, deren Salze dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die camphenschwefelsauren von Delalande. Wir wissen nicht, ob diese Analogie auch für das übrige Verhalten gilt, da wir noch nicht Gelegenheit hatten, beide Körper unter sich zu vergleichen. Die Identität des Camphens und Cymens könnte indessen eines Tags für die Pflanzenphysiologie von Wichtigkeit werden, da man vielleicht einige Folgerungen ziehen könnte, über die Rolle, welche die Kohlenwasserstoffe bei der Vegetation spielen und über ihre Bildungsweise. Wenn man sich erinnert, dafs das Baldrianöl einen Kohlenwasserstoff enthält, der durch die Einwirkung von Salpetersäure in gewöhnlichen Camphor sich umwandelt, so würde es doch merkwürdig seyn, wenn aus diesem nämlichen Camphor durch eine wasserentziehende Wirkung der in dem Römisch-Kümmelöl enthaltene Kohlenwasserstoff entsteht.

Betrachtet man die Zusammensetzung des Cymens und des Cuminols, so könnte man glauben, dafs beide gleichzeitig durch eine Wasserzersetzung, bei Gegenwart eines Stoffes, C_{20} H_{24}, entstanden seyen, welcher letztere die Elemente desselben aufgenommen hätte, ähnlich wie z. B.

Digitized by Google

das Bittermandelöl, nach den Versuchen von Fremy, bei der Einwirkung von Aetzkali und Luftabschluſs, 2 At. Wasser aufnimmt, zur Bildung von:

$C_{14} H_{12} O_2 + H_4$ = einem eigenthümlichen Oel

und $C_{14} H_{12} O_2 + O_2$ = Benzoësäure.

Man hätte alsdann:

$C_{20} H_{24} + H_4$ = Cymen und

$C_{20} H_{24} + O_2$ = Cuminol.

Man könnte selbst diese beiden Körper als ein und derselben Reihe angehörend betrachten, denn $C_{20} H_{24} O_2$ ist eigentlich nichts anderes, als $C_{20} H_{28}$, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind. Durch eine oxydirende Wirkung müſste man also das Cymen in Cuminol oder in Cuminsäure umwandeln können. Wir haben aber weder mittelst Salpetersäure noch mittelst Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali einen dieser beiden Körper erhalten. — Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit saurem chromsaurem Kali wird das Cymen lebhaft zersetzt; es destillirt ein Oel über, welches durch Aetzkali keine Veränderung erleidet.

Cymenschwefelsäure. — Man erhält diese Säure leicht durch Auflösen von Cymen in rauchender Schwefelsäure. Die Auflösung geht schon in gewöhnlicher Temperatur vor sich und wenn man nicht einen zu groſsen Ueberschuſs von Schwefelsäure nimmt und das Gefäſs erkältet, so entwickelt sich keine Spur von schwefliger Säure, obschon die Flüssigkeit sich stark färbt. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe, indem sich alles auflöst. Beim Stehen der Auflösung scheidet sich indessen eine gewisse Quantität einer öhartigen Materie ab, deren Bildung man verhindern kann, wenn man die Sättigung mit kohlensaurem Baryt sogleich vornimmt. Auf Zusatz von kohlensaurem Baryt entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und ein lösliches

Digitized by Google

Barytsalz. Letzteres erhält man durch Concentration der Flüssigkeit in perlmutterglänzenden Schuppen; es krystallisirt so leicht, dafs die etwas concentrirte Auflösung beim Erkalten erstarrt.

I. 0,409, bei 100° getrocknet, gaben 0,635 Kohlensäure und 0,175 Wasser.

II. 0,500 gaben 0,7705 Kohlensäure und 0,210 Wasser.

III. 0,290 gaben, mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt, 0,118 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,552 gaben 0,225 schwefelsauren Baryt.

V. 0,287 „ 0,118 „ „

VI. 0,600 „ mit kohlensaurem Kali und Salpeter verbrannt, 0,501 schwefelsauren Baryt.

Dieſs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	42,3	42,0	„	„	„	„
Wasserstoff	4,7	4,7	„	„	„	„
Barium	„	„	24,0	24,1	24,1	„
Schwefel	„	„	„	„	„	11,6.

Nach der Formel $C_{20}\,H_{26}\,(SO_2)$, SO_3, BaO oder $\left.\begin{matrix} C_{20}\,H_{26} \\ Ba \end{matrix}\right\}$, $S_2\,O_6$ müfste man erhalten:

20 At. Kohlenstoff . . .	1500,0	—	42,6
26 „ Wasserstoff . . .	162,5	—	4,6
1 „ Barium	856,8	—	24,3
2 „ Schwefel	402,2	—	11,4
6 „ Sauerstoff	600,0	—	17,1
	3521,6	—	100,0.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint das Salz 2 At. Wasser zurückzuhalten, denn:

I. 0,655 gaben 0,900 Kohlensäure und 0,308 Wasser.

II. 0,714 „ 0,337 Wasser.

In 100 Theilen also:

Kohlenstoff	39,9	
Wasserstoff	5,5 . .	5,2.

Die Formel $C_{20}\ H_{28}\ (SO_2)\ SO_3,\ BaO + 2$ aq. verlangt 49,0 Kohlenstoff und 5,0 Wasser.

Der cymenschwefelsaure Baryt ist isomer mit dem von Delalande dargestellten camphenschwefelsauren. Er ist, wie dieser, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, von zuerst bitterem, hintennach widerlich süfslichem Geschmack. Die Auflösung kann ohne Zersetzung gekocht werden.

Um dieses Salz von der angegebenen Zusammensetzung zu erhalten, mufs man das Gemenge von Schwefelsäure und Cymenschwefelsäure, bei der Sättigung mit kohlensaurem Baryt, schwach erwärmen. Bei der ersten Darstellung desselben, wo wir Erwärmung vermieden, erhielten wir ein Salz von verschiedener Zusammensetzung und Löslichkeit; die Auflösung gab statt deutlicher Krystalle nur eine verwirrte Masse, die viel löslicher in Wasser und Alkohol war, als das heifs bereitete Salz.

I. 0,371 dieses Salzes gaben 0,098 schwefelsauren Baryt = 15,5 pCt. Barium.

II. 0,600 gaben 0,163 schwefelsauren Baryt = 16,0 pCt. Barium.

Diefs stimmt mit der Formel $C_{40}\ H_{54}\ (SO_2)\ SO_3,\ BaO$, welche 16,4 pCt. Barium verlangt. Diese Formel unterscheidet sich von der des heifs bereiteten Salzes darin, dafs sie doppelt so viel Cymen enthielt. Die Säure dieses Salzes wäre $C_{40}\ H_{54},\ S_2\ O_6$, worin $C_{40}\ H_{54}$ = 8 Vol. Dampf; die Säure des heifs bereiteten Salzes wäre $C_{20}\ H_{28},\ S_2\ O_6$, worin $C_{20}\ H_{28}$ = 4 Vol. Dampf.

Bemerkenswerth ist es, dafs das heifs bereitete Salz ebenso beständig, als das kalt bereitete ist und dafs man es ohne Zersetzung im Sieden erhalten kann.

Die cymenschwefelsauren Salze sind alle in Wasser leicht löslich; die heifs oder kalt bereitete Auflösung des Baryt-

Digitized by Google

salzes wird durch essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid und salpetersaures Kupferoxyd nicht gefällt.

Schlufsfolgerungen.

1. Das in dem Samen von Cuminum Cyminum fertig gebildet enthaltene Oel ist ein Gemenge von zwei Stoffen. Der eine, das *Cuminol*, $C_{20}\ H_{24}\ O_2$ = 4 Vol. Dampf, steht in seinem Verhalten dem Bittermandelöl und dem Salicylwasserstoff nahe. Der andere, das *Cymen*, $C_{20}\ H_{28}$ = 4 Vol. Dampf, ist ein dem Benzen, Camphen u. s. w. verwandter Kohlenwasserstoff.

2. Das Cuminol bildet mit Chlor, Brom und Kalium Verbindungen, die demselben Typen angehören und die, an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Chlor, Brom oder Kalium enthalten.

3. Das Cuminol wird durch oxydirende Körper in *Cuminsäure*, $C_{20}\ H_{24}\ O_4$ umgewandelt, welche ihrem Verhalten nach mit der Benzoësäure, Zimmtsäure u. s. w. in einer Reihe steht.

4. Die Cuminsäure bildet bestimmte Salze, deren allgemeine Formel durch $C_{20}\ \left.\begin{matrix} H_{22} \\ M \end{matrix}\right\}\ O_4$ ausgedrückt wird, worin M 1 Aeq. Metall bedeutet.

5. Durch einen Ueberschufs von Base wird die Cuminsäure in Kohlensäure, $C_2\ O_4$, und in *Cumen*, $C_{18}\ H_{24}$ = 4 Vol. Dampf, einen dem Benzin von Mitscherlich analogen Kohlenwasserstoff zersetzt.

6. Das Cumen bildet mit Schwefelsäure eine Säure, deren Salze die Formel $C_{18}\ \left.\begin{matrix} H_{22} \\ M \end{matrix}\right\}$, $S_2\ O_6$ haben.

7. Der Kohlenwasserstoff endlich, welchen das Römisch-Kümmelöl enthält, bildet ebenfalls eine eigenthümliche Verbindungsreihe. Durch oxydirende Körper wird er in eine

von der Cuminsäure verschiedene Säure verwandelt; mit Schwefelsäure bildet er eine Säure, deren Salze durch $C_{20}\ H_{26}\ \left\{ \atop M \right\}$, $S_2\ O_6$ ausgedrückt werden *).

(Annal. de Chim. et de Physique. III. Reihe. T. I. p. 60.)

Methode zur Darstellung von Harnstoff.

Das gewöhnliche Verfahren zur Darstellung des Harnstoffs aus Urin besteht bekanntlich darin, dafs der im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampfte Harn mit Salpetersäure gefällt, der erhaltene salpetersaure Harnstoff durch häufige Krystallisationen und Behandlung mit Kohle gereinigt, zuletzt durch kohlensauren Baryt oder kohlensaures Kali zerlegt und der so abgeschiedene Harnstoff von dem gebildeten salpetersauren Baryt oder Kali durch Alkohol getrennt wird. Dieses Verfahren ist durch den Aufwand von Zeit und Material kostspielig; auf 5 Pfd. Salpetersäure erhält man selten mehr wie 2 Unzen reinen Harnstoff und gerade in dieser Beziehung möchte das folgende, bei dem gegenwärtig so niedrigen Preise des Blutlaugensalzes, unter Umständen den Vorzug verdienen.

28 Theile vollkommen getrocknetes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. Braunstein, beide auf's feinste gepulvert gemengt, das Gemenge auf einem ebenen Eisenbleche (nicht in einem Tiegel) von unten auf über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt, wo es sich von selbst entzündet und nach und nach verglimmt. Durch häufiges Um-

---

*) In Beziehung auf die Richtigkeit des in dieser Abhandlung zu Grunde gelegten Kohlenstoffatoms verweisen wir auf eine in dem nächsten Hefte dieser Annalen enthaltene Abhandlung. D. R.

Digitized by Google

rühren hindert man das Zusammenbacken und befördert den Luftzutritt. Die verglimmte Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgelaugt und diese Flüssigkeit mit 20½ Theilen trockenem schwefelsaurem Ammoniak, was man im Handel findet oder eigends zu diesem Zwecke durch Sättigen von Schwefelsäure mit kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen zur Trockene darstellt, vermischt. Es ist zweckmäfsig, die erste starke Lauge, die man aus dem verglimmten Blutlaugensalz erhalten hat, bei Seite zu stellen, in dem letzten Waschwasser derselben das schwefelsaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen und die concentrirte erste Lauge mit dieser Auflösung zu mischen. Es entsteht gewöhnlich sogleich ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, von dem man die Flüssigkeit durch Abgiefsen trennt, sie wird sodann im Wasserbade oder an einem warmen Orte, mit der Vorsicht das Sieden zu vermeiden, abgedampft, wo sich fortwährend Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali absetzen, von denen man, so lange es thunlich ist, die Flüssigkeit abgiefst. Die letztere wird nun ganz zur Trockene gebracht, und mit kochendem Weingeist von 80 — 90 pCt. behandelt, welcher den Harnstoff löst, der beim Erkalten und Verdunsten des Weingeistes auskrystallisirt, während die schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben. Man erhält auf diese Weise von einem Pfunde Blutlaugensalz, nahe an 4 Unzen vollkommen farblosen und schön krystallisirten Harnstoff.

Bei dem Verglimmen des mit Braunstein gemengten Blutlaugensalzes an der Luft entsteht leichtlösliches cyansaures Kali, was sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung löst; das Erwärmen mit Wasser mufs vermieden werden, indem es in diesem Fall bekanntlich in Ammoniak und doppelt kohlensaures Kali zersetzt wird. Wird das cyansaure Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht schwefel-

Digitized by Google

saures Kali und cyansaures Ammoniak, was sich bei gelindem Erwärmen in Harnstoff verwandelt.

Der Sauerstoffgehalt des Braunsteins ist, wie man leicht bemerkt, bei weitem nicht hinreichend, um alles Cyan des Blutlaugensalzes in Cyansäure zu verwandeln, allein eine Vermehrung desselben verursacht den Nachtheil, dafs sich ein Theil des gebildeten cyansauren Kali's in kohlensaures Kali verwandelt; es ist deshalb besser, den im Braunstein fehlenden Sauerstoff aus der Luft zutreten zu lassen. Versuche, um alles Cyan des Blutlaugensalzes durch Zusatz der berechneten Menge von Braunstein und kohlensaurem Kali in Cyansäure zu verwandeln, haben kein günstigeres Resultat gegeben, als wie das Verglimmen desselben an der Luft, mit einer unzureichenden Menge Braunstein.

Es ereignet sich zuweilen, dafs die Auflösung, welche das schwefelsaure Kali und den Harnstoff enthält, gelb gefärbt ist von Eisencyanidammonium oder -Kalium, was sich in dem Weingeist löst und die Krystalle des Harnstoffs gelb färbt; man scheidet es leicht davon durch Zusatz von etwas Eisenvitriolauflösung; nach der Trennung des gebildeten Berlinerblaus setzt man der Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak zu, wodurch das überschüssig zugesetzte Eisensalz zerlegt und die Flüssigkeit klar und farblos wird; sie wird nachher abgedampft und, wie oben angegeben, behandelt.

J. L.

Analyse des Wurmsamenöls.

Die Zusammensetzung des flüchtigen Oels im Wurmsamen scheint, wie die folgenden, von Hrn. Völkel angestellten Analysen zeigen, in keiner einfachen Beziehung zu der des Santonins zu stehen. Ein Oel, welches er durch

Digitized by Google

Destillation von Wurmsamen mit Wasser selbst bereitet hatte, war blafsgelb, hatte 0,936 spec. Gewicht, und wurde bei der Rectification farblos. Durch fractionirte Destillation zeigte es sich, dafs es eine kleine Menge eines andern Oels beigemischt enthalten mufs, für dessen Trennung sich kein Verfahren auffinden liefs. Ebenso verhielt sich ein käufliches Oel.

Vier Analysen gaben folgende Resultate. Die Analysen der zuerst übergegangenen Portion sind mit I. und II., die der zuletzt übergegangenen mit 1. und 2. bezeichnet:

	I.	II.	1.	2.	berechnet.
C	77,985	78,888	77,812	77,972	78,038
H	10,460	10,832	10,602	10,563	10,619
O	11,555	10,280	11,586	11,475	11,343.

Das einfachste relative Atomverhältnifs, welches sich aus diesen Zahlen berechnen läfst, ist $= C_9 H_{15} O$, welches für 100 Theile die obige berechnete Zusammensetzung gibt.

Wenn man das Wurmsamenöl mit einem Ueberschufs von festem Kalihydrat destillirt, so bekommt es einen dem Pfeffermünzöl sehr ähnlichen Geruch. W.

Einwirkung des Jod's auf chlorsaures Kali;

von *E. Millon.*

Bringt man Jod und chlorsaures Kali in der Kälte zusammen, so bemerkt man keine Einwirkung; erhitzt man aber eine bestimmte Quantität von chlorsaurem Kali mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser zum Sieden und setzt Jod zu dieser Auflösung, so verschwindet letzteres in beträchtlicher Menge, ohne dafs sich die Flüssigkeit färbt. Sie bleibt so lange farblos, als man nicht das

Digitized by Google

Verhältnifs von einem Aequivalent Jod auf die Quantität des angewandten chlorsauren Salzes bedeutend überschreitet. Wenn man zu diesem Punkt gelangt ist, so färbt sich die Flüssigkeit merklich gelb, dann braun und man erhält als Endresultat neutrales jodsaures Kali und mehr oder weniger jodhaltiges Chlorjod. Verdampft man zur Trockene, so verflüchtigt sich das Chlorjod und das jodsaure Kali bleibt rein zurück. Hält man mit dem Zusatz von Jod ein, bevor man das Verhältnifs von 1 Aeq. Jod erreicht hat, so enthält die Flüssigkeit schon gebildetes jodsaures Salz und aufserdem Chlorjod, welches ohne Zweifel der Jodsäure entspricht, denn beim Erhitzen entweicht Chlor und es bleibt Chlorjod, $J_2 Cl_6$, welches bei Zusatz von kohlensaurem Kali Jod fallen läfst.

Die Bildung des Chlorjods erklärt die Reaction; das Jod strebt, sich mit dem Chlor des chlorsauren Salzes zu verbinden, während die gröfsere Verwandtschaft des Jods zum Sauerstoff und die bedeutendere Cohäsion des jodsauren Salzes das Jod bedingen, die Stelle des Chlors in dem chlorsauren Salze einzunehmen. Die Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$5\,(Cl_2\,O_5,\,KO) + J_{12} = 5\,(J_2\,O_5,\,KO) + J_2\,Cl_{10}.$$

(Journ. de pharm. T. XXVII. p. 102.)

Berichtigungen.

In der Abhandlung des Hrn. Zwenger Bd. XXXVII. S. 329. Zeile 5. v. o. lese man 126° (als Schmelzpunkt des Brenzcatechins), statt 26°.

Seite 81 dieses Heftes lese man als Verfasser der Abhandlung über die Bleichsalze Detmer, statt Dettmar.

Digitized by Google

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs;

von *J. Redtenbacher*, Professor der Chemie in Prag und *Justus Liebig*.

Bei der Verbrennung organischer Materien, namentlich von Kohlenwasserstoffverbindungen, ist in den letzten Jahren häufig die Beobachtung gemacht worden, dafs die Summe der Elemente, so wie sie der Versuch ergab, mehr betrug, als das Gewicht der Substanz, die man der Analyse unterworfen hatte. Die folgenden Analysen des Naphtalins von Mitscherlich, Dumas und Woskresensky stellen diese Thatsache in ein klares Licht. 100 Th. Naphtalin lieferten in Mitscherlich's Analysen:

Kohlenstoff	94,34	—	94,440
Wasserstoff	6,26	—	6,225
	100,60	—	100,665.

100 Th. Naphtalin gaben in den Analysen von Dumas:

Kohlenstoff	94,2 —	94,22 —	94,27 —	94,9 —	94,9
Wasserstoff	6,3 —	6,30 —	6,26 —	6,2 —	6,1
	100,5 —	100,52 —	100,53 —	101,1 —	101,0.

100 Th. Naphtalin gaben in den Analysen von Woskresensky:

Digitized by Google

Kohlenstoff	94,625	94,598	95,0268	93,668	94,395	94,494
Wasserstoff	6,528	6,289	5,383	6,142	6,206	6,526
	101,153	100,897	100,4098	99,810	101,601	101,020.

Es ist unzweifelhaft, diese in so vielen mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen wiederkehrende Thatsache setzt eine constante Fehlerquelle voraus, von der sie abhängig ist; sie kann nur auf zwei Ursachen zurückgeführt werden.

Die eine derselben kann in der Methode der Analyse, die andere darin gesucht werden, dafs die Produkte der Verbrennung, das Wasser und die Kohlensäure, eine andere Zusammensetzung haben. Wenn in der That das Wasser oder die Kohlensäure etwas weniger Wasserstoff oder Kohlenstoff enthalten, als wir gegenwärtig darin annehmen, als wir also aus den gefundenen Mengen berechnen, so vermindert sich in dem nämlichen Verhältnifs der Ueberschufs, den wir in den Analysen mehr bekommen.

Nehmen wir in der That an, die Kohlensäure enthalte auf 200 Sauerstoff, anstatt 76,437 Kohlenstoff nur 76 Kohlenstoff, und das Wasser auf 100 Sauerstoff anstatt 12,4795 nur 12 Wasserstoff, so erhalten wir in keiner der angeführten Analysen einen Ueberschufs und die erhaltenen Resultate gleichen sich mit denen der Rechnung völlig aus; es fragt sich hierbei nur, ob wir in der That ein Recht haben, Aenderungen in den Atomgewichten zu machen, wenn wir von Versuchen ausgehen, die der Zusammengesetztheit der Apparate wegen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können, ob wir sie andern Versuchen entgegenstellen dürfen, in denen diese Fehlerquelle vollständig vermieden war.

Werden wir aber, diefs ist die Frage, um deren Lösung es sich handelt, das Naphtalin wählen, um das Atomgewicht des Wasserstoffs oder des Kohlenstoffs zu bestimmen,

Digitized by Google

eine Substanz, die unzersetzt in keine Verbindung mit andern Körpern eingeht, deren Atomgewicht selbst wir also nicht mit Zuverlässigkeit bestimmen können? Sicher würde hierzu dieser Körper verworfen werden müssen, weil wir nicht im Stande sind, durch das bekannte Gewicht seines Atoms, als der Summe der Atomgewichte seiner Elemente, unsere Resultate zu controliren.

Wenn man nun ferner erwägt, dafs das Naphtalin ein flüchtiger Körper ist, welcher in einer Glasröhre mit Kupferoxyd in den obigen Versuchen verbrannt wurde, mit Kupferoxyd, was absolut wasserfrei in die Verbrennungsröhre nicht gebracht werden kann, wenn man berücksichtigt, dafs die Flüchtigkeit des Naphtalins ein Austrocknen des Kupferoxyds vor der Verbrennung im luftleeren Raum nicht gestattet, so wird man, was die Richtigkeit des erhaltenen Wasserstoffs betrifft, über einen Fehler, der seinen Gehalt vergrößern mufste, nicht im Zweifel seyn können; denn so gering auch die Menge des hygroscopischen Wassers im Kupferoxyd gewesen seyn mag, sie war stets vorhanden, sie wurde in der Chlorcalciumröhre gewogen und ihr Wasserstoff, als Bestandtheil der Substanz in Rechnung gebracht.

In allen bis jetzt angestellten Analysen, selbst in solchen, wodurch Austrocknen im luftleeren Raum vor der Verbrennung alles hygroscopische Wasser so gut als möglich entfernt worden war, hat man die Erfahrung gemacht, dafs in den Verbrennungen stets etwas mehr Wasserstoff erhalten wird, als der Rechnung entspricht. Dieser Ueberschufs beträgt bei guten Analysen 0,1 bis 0,2 pCt. Wie man bei einer Vergleichung bemerkt, reicht dieser Ueberschufs nicht hin, um die Verhältnisse an Elementen, so wie sie die Analyse des Naphtalins ergiebt, auf das zur Analyse genommene Gewicht Naphtalin zurückzuführen, allein der Ueber-

Digitized by Google

schufs wird, wenn man diesen Fehler in Rechnung bringt, jedenfalls verkleinert.

Es existirt demnach noch eine andere Ursache, welche den wahren Gehalt an den Elementen einer organischen Substanz ändert, in der Art, dafs eins davon und zwar der Kohlenstoff, aus der erhaltenen Kohlensäure berechnet, mehr beträgt, als das Gewicht des Kohlenstoffs, was man verbrannt hat. Eine neue Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs schien hiernach unerläfslich und wir vereinigten uns, um gemeinschaftlich das gegenwärtig angenommene Gewicht des Kohlenstoffatoms einer scharfen und genauen Prüfung zu unterwerfen.

Es ist bekannt, dafs zwei der ausgezeichnetsten Physiker, Biot und Arago, durch directe Wägung des kohlensauren Gases für sein specifisches Gewicht die Zahl 1,519 festgesetzt haben. Diese Versuche wurden von Dulong und Berzelius wiederholt, von zwei Naturforschern, denen bis jetzt in Beziehung auf Geschick und Talent, auf Gewissenhaftigkeit und Genauigkeit in der Anstellung von dergleichen Versuchen Niemand an die Seite gestellt werden kann. Die beiden letztern fanden für das specifische Gewicht des Kohlenstoffs 1,524; de Saussure fand 1,5269.

Aus dem ersteren berechnet sich für das Atomgewicht des Kohlenstoffs die Zahl 75,530, aus dem andern die Zahl 76,437. Es giebt bekanntlich kein Gas, was seiner Natur nach leichter rein zu erhalten ist, wie das kohlensaure Gas, was auf einen fremden Gehalt leichter geprüft werden kann. Jede Verunreinigung mit Luft oder einem fremden Gas hätte sein specifisches Gewicht nur kleiner machen können.

Es sind neuerdings von Rudberg Versuche über die Ausdehnung der Gase durch Wärme angestellt worden,

Digitized by Google

aus denen er einen etwas kleineren Ausdehnungscoefficienten, als man seither annahm, berechnet; wenn diese Versuche richtig sind, worüber der Beweis noch geführt werden muss, so würde dieß auf das specifische Gewicht zweier Gase bei gleicher Temperatur bestimmt keinen Einfluß äußern, selbst wenn die Reduction auf die Normaltemperatur nach dem früheren Ausdehnungscoefficienten gemacht worden ware; bei ungleicher Temperatur gewogen, würde ein Unterschied bemerklich seyn.

Nun ist in den Versuchen von Dulong und Berzelius die Luft bei 20,5°, die Kohlensäure bei 18° gewogen worden, durch die Reduction des Gases auf 0° wäre mithin, nach dem früheren Ausdehnungscoefficienten, das Gewicht der Luft um etwas zu hoch, und da dieses bei gleichem Volumen den Divisor darstellt, das spec. Gewicht der Kohlensäure um etwas zu niedrig gefunden worden; in allen Fällen wäre die Differenz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gefallen.

Wenn man nun erwägt, dass die Bestimmungen der specifischen Gewichte der Gase mit einem und demselben Ballon, mit einerlei Gewichten und derselben Wage und bei einem sehr geringen Temperaturunterschied gemacht worden sind, so wird man sich nicht berechtigt halten dürfen, ohne die strengsten und zuverlässigsten Beweise ihre Richtigkeit in Zweifel zu ziehen.

Es sind überdieß in den letzten 12 Jahren eine große Anzahl von Wägungen von Dämpfen flüchtiger an Kohlenstoff sehr reicher Körper von Gay-Lussac und namentlich von Dumas angestellt worden, welche mit dem specifischen Gewichte des Kohlenstoffgases, so wie es die Rechnung aus dem specifischen Gewichte der Kohlensäure und des Sauerstoffs ergiebt, entweder genau übereinstimmten, so wie z.

Digitized by Google

B. das specifische Gewicht des Aethers, Alkohols, Acetons, oder etwas höher ausfielen; so ist z. B. das gefundene specifische Gewicht des Aetherdampfes 2,586, das berechnete 2,580 das gefundene spec. Gewichts des Alkoholdampfes 1,6133, das berechnete 1,600.

In den meisten Beobachtungen von Dumas ist das gefundene spec. Gewicht an Kohlenstoff sehr reicher Körper bei weitem höher, als das, was die Rechnung giebt. So z. B. sollte nach der Formel $C_5 H_4$ das spec. Gewicht des Naphtalindampfes seyn 4,4882, der Versuch von Dumas gab aber 4,528, nach Woskresensky 4,672, woraus man, wie bemerkt, höchstens schliefsen kann, dafs das spec. Gewicht des Kohlenstoffdampfes etwas höher als 0,42139 oder 0,84279 ist.

Den angeführten Atomgewichten des Kohlenstoffs, welche hervorgegangen sind aus directen Versuchen, ist ein, man kann wohl sagen, aus der Luft gegriffenes Atomgewicht entgegengestellt worden, dessen Annahme sich auf die Hypothese gründet, dafs die Atomgewichte der einfachen Körper Multipla sind des Atomgewichts des Wasserstoffs mit ganzen Zahlen. Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist an und für sich sehr klein und es müfste sehr sonderbar seyn, wenn sein Gewicht multiplicirt mit ganzen Zahlen bei sehr vielen Körpern, namentlich mit hohen Atomgewichten in vielen Fällen nicht eine Summe gäbe, welche bis zu einem gewissen Grade, sagen wir bis zu ¼ oder ⅙ von seinem eignen Atomgewicht, den gefundenen Atomgewichten dieser Körper nahe stünde, in der Art, dafs man ein Multiplum des Atomgewichts von Wasserstoff substituiren kann dem gefundenen Atomgewicht von vielen andern Körpern, ohne einen grofsen Fehler zu begehen. Dividiren wir z. B. das Atomgewicht des Wasserstoffs 6,2394 in das Atomge-

Digitized by Google

wicht des Silbers 1351,61, so erhalten wir die Zahl $216^{88}/_{92}$, es ist nahe $216^1/_2$ mal darin enthalten, aber das halbe Atomgewicht des Wasserstoffs dem des Silbers hinzugefügt oder abgezogen macht in den Silberverbindungen eine so kleine Differenz in dem Silbergehalte, dafs man in vielen Fällen 216 nehmen kann für $216^1/_2$, die Differenz fällt in die vierte Stelle, sie ist defshalb klein, weil das Atomgewicht des Wasserstoffs sehr klein ist. Eine durchaus falsche Vorstellung über die Ursache der chemischen Proportionen hat die Thatsache, dafs der halbe oder der vierte Theil des Atomgewichts des Wasserstoffs abgezogen oder hinzuaddirt den Atomgewichten anderer einfacher Körper ihre Zusammensetzungsverhältnisse unter einander nicht viel ändert, zu einer Art von Gesetz erhoben, nach welchem sonderbarer Weise die Atomgewichte dieser Körper modificirt, zugeschnitten wurden zu ganzen Zahlen, zu Multiplis des Wasserstoffatoms. Auf diese Weise ist man denn auf die Zahl 75 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs gekommen, welche sehr nahe ist dem Multiplum des Wasserstoffatoms mit der ganzen Zahl 12.

Dieſs ist ohnstreitig der merkwürdigste Weg, die Genauigkeit eines Versuches zu controliren, der jemals eingeschlagen worden ist, merkwürdig insofern, als die hiernach modificirten Zahlen von vielen Chemikern angenommen wurden.

Dafs die Atomgewichte einfacher Körper sehr nahe Multipla sind in ganzen Zahlen des Atomgewichts des Wasserstoffs, hat an und für sich nichts Auffallendes, weit sonderbarer erscheinen in dieser Beziehung andere Zahlenverhältnisse, von welchen Niemand denken wird, eine Anwendung auf Aenderung in den Atomgewichten zu machen.

Addiren wir zu dem Atomgewicht des Kaliums 489,92
das Atomgewicht des Lithiums 80,33
so erhalten wir die Zahl 570,25.

Diese Zahl mit 2 dividirt, giebt 285,12; dieſs ist so nahe dem Atomgewicht des Natriums, was in seinen chemischen Eigenschaften zwischen beiden steht, wie die Atomgewichte nach Multiplen des Wasserstoffs.

So giebt die Summe der Atomgewichte des Bariums und Calciums, dividirt durch 2, sehr nahe das Atomgewicht des Strontiums; die Summe der Atomgewichte des Chlors und Jods, dividirt durch 2, sehr nahe das Atomgewicht des Broms, das des Eisens und Kobalts, dividirt durch 2, die Zahl des Mangans.

In diesen Zahlenverhältnissen liegen offenbar Beziehungen verborgen, die wir nicht kennen; sie zur Richtschnur von Schlüssen zu nehmen, ehe sie bekannt sind, hieſse offenbar den wahren Geist der Naturforschung verleugnen, und dasselbe muſs von dem hypothetischen Atomgewicht des Kohlenstoffs 75 gelten, für dessen Richtigkeit bis jetzt keine zuverlässigen Erfahrungen sprechen. Direct gegen die Richtigkeit der Atomzahlen als Multipla des Wasserstoffs sprechen die Bestimmungen des Atomgewichts des Bleis, die wiederholt von Berzelius im Jahr 1830 vorgenommen, seine früheren Bestimmungen vollkommen bestätigen.

Diese Abhandlung ist an und für sich zu wichtig für den Verfolg unserer eignen Untersuchung, als daſs sie nicht verdiente, in das Gedächtniſs der Chemiker zurückgerufen zu werden; das folgende ist ein wörtlicher Abdruck seiner Abhandlung *):

„*Abermalige Versuche über das Atomgewicht des Bleis*

*) Poggend. Annal. Bd. XIX S. 310 — 315.

Digitized by Google

„*und seines Oxyds.* Die Reduction eines Metalloxyds durch „Wasserstoffgas scheint ein so einfacher Versuch zur Bestim- „mung des Atomgewichts eines Metalls zu seyn, dafs man „wohl glauben könnte, die erhaltenen Resultate wären auch „zur Entscheidung der Frage, ob das Atomgewicht des Me- „talls ein Multiplum von Wasserstoff sey, hinlänglich genau; „allein je mehr man sich der äufsersten Genauigkeit nähert, „je schwieriger sind auch die letzten Hindernisse, die sich „deren Erreichung entgegenstellen, zu überwältigen. Schon „der Umstand, dafs es wenige der zu analysirenden Körper „giebt, die von aller Einmengung oder von den Stoffen, „aus deren Verbindungen sie abgeschieden wurden, vollkom- „men frei sind, ist oft nicht weniger schwierig, als die An- „stellung einer genauen Analyse an sich.

„Ich war der Meinung, dafs krystallisirtes salpetersaures „Bleioxyd, welches im Platintiegel bis zur vollständigen „Zersetzung der Salpetersäure geglüht worden ist, ein voll- „kommen reines Bleioxyd geben würde; allein als dieses „Oxyd mit Wasserstoffgas reducirt, und das Blei in Salpeter- „säure aufgelöst wurde, blieben bleifarbene Schuppen zurück, „die sich als metallisches Platin ergaben. Die Quantität „desselben war zwar sehr gering, allein, wenn man sich auf „das Resultat bis zur letzten Ziffer verlassen will, mufs „auch die geringste Einmengung vermieden werden. Auch „Gold und Silber, als Tiegel genommen, werden oxydirt „und mit dem Bleioxyd verbunden, sogar, wenn man das „Salz in kleinen Portionen in die zuvor glühend gemachten „Tiegel einträgt; auch ist das so erhaltene Bleioxyd stärker „mit dem fremden Metall verunreinigt, als wenn das Glühen „in einem Platintiegel geschieht. Dieſs veranlafste mich, „kohlensaures Blei anzuwenden, theils aus essigsaurem, theils „aus salpetersaurem Bleioxyd gefällt, und zwar, um jede „Einmengung des hiezu angewandten kohlensauren Natrons

Digitized by Google

„zu verhüten, nicht bis zur vollständigen Zerlegung des „Salzes; allein, ungeachtet der vollkommnen Auswaschung „des Niederschlags, schwankte in beiden Fällen das durch „die Reduction erhaltene Atomgewicht von 1303,5 bis 1306, „und als das Blei mit reinem Wasser übergossen wurde, „fand sich kohlensaures Natron darin. Kohlensaures Ammo„niak, als Fällmittel angewandt, würde zwar diesen Uebel„stand nicht mit sich geführt haben; allein theils ist es „schwer, falls man nicht besondere Sorgfalt anwendet, das„selbe frei von aller Spur von Chlorammonium und schwe„felsaurem Ammoniak zu erhalten, theils auch kann, beim „Ausglühen des Oxyds, der Wasserstoff des Ammoniaks ein „wenig Suboxyd erzeugen, welches nicht sichtbar ist, aber „das Resultat merklich ändert.

„Auf folgende Weise glaube ich ist es mir geglückt, „ein ganz reines Bleioxyd zu erhalten. Salpetersaures Blei„oxyd wurde in einem Platintiegel geglüht, bis nur Blei„oxyd übrig war, dann zu Pulver gerieben, und einige „Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht an neutralem „salpetersauren Bleioxyd und mit Wasser digerirt, dann „wurde die Flüssigkeit abgegossen. Das Bleioxyd, welches „in halb-salpetersaures Bleioxyd ($2\,PbO,\ N_2\ O_5$) verwan„delt war, wurde nun in siedendem Wasser gelöst, die „Lösung kochendheifs filtrirt und dem Erkalten überlassen, „wobei das Salz in feinen schuppigen Krystallen anschofs. „Diese wurden gesammelt, gewaschen, zu einem zusammen„hängenden Klumpen gepreſst und getrocknet. Die Mutter„lauge von diesen Krystallen enthält ein noch basischeres „Salz, welches beim Vermischen mit einer Lösung des neu„tralen Salzes niederfällt, wozu für diesen Versuch die zu „Anfange dieser Operation abgegossene Flüssigkeit angewandt „wurde. Der neue Niederschlag, welcher pulverförmig war, „wurde auf ein Filtrum gebracht, und, nachdem er sich aus-

Digitized by

„getröpfelt hatte, noch feucht mit ihm ein Platintiegel eine „halbe Linie dick inwendig ausgestrichen. Dieser Beschlag „sass, nachdem er getrocknet war, sehr fest im Tiegel. „Da dieses basische Salz bei der zu seiner vollständigen „Zersetzung erforderlichen Temperatur nicht schmilzt, so „bildet sich auf diese Weise ein Tiegel von Bleioxyd, wel„cher zwar an seiner Berührungsfläche mit dem Platin pla„tinhaltig wird, aber diesen Platingehalt nicht dem Innern „mittheilt. In den so ausgefütterten Tiegel wurde das „basische Salz gelegt, in einzelnen Stücken, damit es nach „beendigtem Glühen, ohne Vermengung mit dem Oxyd vom „Beschlage, herausgenommen werden konnte. Beim Brennen „wurde der Tiegel in einen noch gröfseren bedeckten Tiegel „gestellt, und letzterer zwischen Kohlen bis zum Rothglühen „erhitzt, bei welcher Temperatur das Bleioxyd nicht schmilzt. „Man sieht sehr leicht, wenn das Bleisalz vollständig zersetzt „ist, denn es verwandelt sich erst in Mennige, welche in der „Glühhitze fast schwarz aussieht, und von der man auch „den letzten Punkt deutlich erkennen kann. Nachdem diese „verschwunden ist, wird diese Hitze noch eine gute halbe „Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausge„nommen. Das erhaltene Oxyd war schön citronengelb und „haftete nicht im Mindesten mit dem Beschlag zusammen. „Es besafs noch den Schimmer der zersetzten Krystallschup„pen. Es löste sich in verdünnter Essigsäure, ohne im „geringsten seine Farbe zu ändern oder einen Rückstand zu „hinterlassen, zum Beweis, dafs es keine Mennige enthielt. „Die Lösung wurde auch nicht von salpetersaurem Silber„oxyd getrübt.

„Als man das Oxyd in Salpetersäure löste, mit Schwe„felsäure fällte, die filtrirte saure Flüssigkeit abdunstete „und die Schwefelsäure fortrauchen liefs, blieb schwefel„saures Bleioxyd zurück, aus welchem Wasser keine Spur

Digitized by Google

„eines Kupfersalzes auszog, und das Wasser wurde von „kaustischem Ammoniak weder gefärbt noch gefällt. Das aus „dem Oxyd mit Wasserstoff reducirte Blei löst sich ohne „Rückstand in Salpetersäure. Das Oxyd war also rein.

„Das Oxyd wurde in Stücken, nicht in Pulver, in eine „aus einer Barometerröhre geblasenen Glaskugel gebracht „und in dieser gewogen. Um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, „wurde die Kugel über der Weingeistlampe erhitzt, bis das „Oxyd eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hatte, „dann ein Strom wasserfreier Luft durch dieselbe geleitet „und hiemit bis zum Erkalten fortgefahren, worauf die „Lampe ausgelöscht wurde. Das Oxyd hatte nun seine frü„here citronengelbe Farbe wieder angenommen, zum Beweis, „dafs keine Mennige gebildet worden, wozu auch überdiefs „die Temperatur nicht hoch genug war. Das auf diese „Weise bereitete Oxyd ist ungemein wenig hygroscopisch, „so dafs 13 bis 14 Grm. höchstens 1½ bis 2 Milligrm. „Feuchtigkeit enthielten.

„Das Wasserstoffgas wurde mittelst destillirten Zinks „und Schwefelsäure entwickelt, erstlich durch eine Auflö„sung von Bleioxyd in kaustischem Kali geleitet, und dann „in eine Röhre, welche grob gepulvertes Kalihydrat enthielt. „Beim Anfange der Operation und bis ohngefähr zwei Drittel „reducirt waren, wurde die Temperatur nicht so hoch ge„steigert, dafs die Kugel am Boden glühte. Wenn diese „Vorsicht aufser Acht gelassen wird, vereinigt sich eine „Portion Bleioxyd mit dem Glase und wird nachher nicht „reducirt. Aus diesem Grunde auch wurde das Oxyd in „Stücken eingelegt, welche das Glas nur in wenigen Punk„ten berührten und zwischen einander dem Wasserstoffgase „freien Spielraum darboten. Die erste Einwirkung des „Wasserstoffgases besteht darin, dafs es das Oxyd in Sub„oxyd verwandelt, wobei die Stücke dunkelgrau werden,

Digitized by Google

„übrigens ihre Form und Gröfse behalten, ungeachtet die „Temperatur höher ist, als zum Schmelzen derselben er„forderlich wäre, wenn diese grauen Stücke aus metallischem „Blei bestänaen. Zuerst, wenn das Glas am Boden zu glü„hen anfängt, sieht man kleine Bleitropfen sich bilden, „wobei die Stücke allmälig zusammensinken und sich her„nach in flüssiges Blei verwandeln. Von den weiterhin ana„lysirten Portionen Bleioxyd waren blofs zwei in einer und „derselben Operation bereitet; jede der übrigen war für sich „dargestellt, damit nicht ein Fehler in der Bereitung des „Oxyds einen constanten Fehler in allen Analysen hervor„bringe, was leicht geschehen kann, sobald man zu den „verschiedenen Analysen ein zu demselben Male bereitetes „Oxyd anwendet.

No.	Bleioxyd in Grm.	Blei.	Sauerstoff.	Atomgew. des Blei's.	Blei in Procenten.	Sauerstoff in Procenten.
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3	13,1465	12,2045	0,9420	1295,695	92,8340	7,1654
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201	7,1779
6	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
			Mittelzahl	1294,259	92,8277	7,1723

„Diese Resultate, welche nicht ganz zwischen 1293 und „1296 schwanken, scheinen zu beweisen, dafs das Atomen„gewicht zwischen diesen beiden Zahlen liege. Die Mittel„zahl dieser neuen Versuche weicht so wenig von der bei mei„nen früheren Versuchen erhaltenen Zahl, nämlich 1294,489 „ab, dafs ich es nicht für nöthig halte, die letztere zu ändern.

„Wenn das Wasserstoffatom 12,5 wiegt, so müfste das „Atomgewicht des Blei's, wäre es ein Multiplum dieser Zahl, „entweder 1287,5 oder gerade 1300 seyn. Und wenn eine „dieser Zahlen die wahre wäre, so hätten, wie mir scheint,

Digitized by Google

„auch meine Resultate um dieselbe oscilliren müssen, statt „dessen sie, wie man gesehen, um eine Zahl oscillirten, „die zwischen den beiden eben genannten liegt."

Es ist hiernach als völlig gewifs zu betrachten, dafs die Atomzahlen, welche Multipla von der des Wasserstoffs sind, in keiner Weise eine Bürgschaft für sich in Hinsicht auf ihre Richtigkeit haben.

Es bieten sich zur Prüfung und neuen Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs mehrere Wege dar. Der directe Weg, die Verbrennung von einem bekannten Gewicht von reinem Kohlenstoff und die Ausmittelung der Quantität der gebildeten Kohlensäure ist zur Entscheidung der Frage über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffatoms um so weniger geeignet, da die Aufsammlung der Kohlensäure einen zusammengesetzten Apparat erfordert, dessen Anwendung das Zutrauen zu diesen Bestimmungen schwächt. In der That, wenn man erwägt, dafs selbst bei Anwendung von mehreren Grammen Kohlenstoff die Differenzen im höchsten Fall sich um 8 bis 10 Milligrammen bewegen, so giebt ein zusammengesetzter Apparat keine Bürgschaft für eine absolute Genauigkeit. Wir haben defshalb einen andern und zwar den gewöhnlichen Weg eingeschlagen, der in der analytischen Chemie bis jetzt als der fehlerfreiste und sicherste allgemein anerkannt ist.

Wir können nämlich mit grofser Zuverlässigkeit das Atomgewicht vieler organischer Verbindungen und namentlich vieler organischen Säuren durch das Gewichtsverhältnifs bestimmen, in welchem sie sich mit Silberoxyd, oder wenn man will, mit metallischem Silber verbinden. Diese organischen Säuren enthalten mehrere Atome Kohlenstoff, verbunden mit gewissen Proportionen Sauerstoff und Wasserstoff, welche letzteren sich mit grofser Leichtigkeit ausmitteln lassen. Es ist klar, dafs wenn die Formeln dieser Säuren

mit Gewifsheit bekannt sind, dafs wir das Gewicht mehrerer Kohlenstoffatome in Summa erhalten, wenn wir von dem aus dem Silbersalz derselben genau bestimmten Atomgewicht dieser Säuren, die Anzahl der Atome Sauerstoff und Wasserstoff hinwegnehmen. Die Summe dererhaltenen Kohlenstoffatome mufs, wenn das seither angenommene Kohlenstoffatom richtig ist, ein Multiplum desselben seyn mit einer ganzen Zahl, oder es mufs sich eine Differenz ergeben, welche ausdrückt, wie weit sich dieses Atomgewicht von dem wahren entfernt. Es giebt keinen Körper, dessen Atomgewicht wir mit gröfserer Sicherheit als bekannt und scharf bestimmt betrachten, als das des Silbers; die ausgedehnte und wichtige Anwendung, welche Gay-Lussac davon in seiner Silberprobe auf nassem Wege gemacht hat, jeder seiner Versuche darüber, mufs als ein neuer Beweis für seine Richtigkeit angesehen werden; was den Wasserstoff betrifft, so hat man höchstens Grund zu glauben, dafs sein Atomgewicht etwas kleiner ist, als wir seither annahmen. In den drei letzten, von Berzelius und Dulong angestellten Analysen des Wassers sind nämlich die folgenden Zahlen erhalten worden:

Sauerstoff . . .	88,942	—	88,809	—	88,954
Wasserstoff . .	11,058	—	11,191	—	11,046
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Wenn wir das Atom Wasserstoff zu 6,2398 annehmen, so liegen die äufsersten Fehlergrenzen zwischen den Zahlen 6,3055 und 6,2085. Die Differenz zwischen beiden Zahlen beträgt 0,0970, sie würde das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 76,437 auf 76,534 in dem einen Fall erhöhen oder auf 76,340 vermindern. Nehmen wir das Mittel 6,2398 an, so fallen die Fehlergrenzen in den Bestimmungen des Kohlenstoffs in die zweiten Decimalen. Die Aenderungen, die hier-

durch möglich sind, fallen, wie man sieht, in die Beobachtungsfehler.

Die hier gewählte Methode gestattet demnach das Atomgewicht des Kohlenstoffs in dem Zustande zu bestimmen, in dem er in den organischen Verbindungen enthalten ist, sie setzt nur drei Wägungen voraus, nämlich 1) die des Gefäfses, worin das Salz verbrannt wird, 2) die des Silbersalzes und 3) die des rückbleibenden Silbers. In diesen drei Wägungen wird kein Apparat gewechselt, sie geschehen in einem und demselben Porzellangefäfse, dessen Gewicht unveränderlich ist. Barometerstand und das Feuchtigkeitsverhältnifs der Luft haben auf die Versuche keinen Einfluss, das rückbleibende metallische Silber ist nicht hygroscopisch.

Die einzige Vorsicht, auf welche in diesen Versuchen alle Aufmerksamkeit gerichtet werden muss, ist, wie sich von selbst versteht, die völlige Reinheit des Salzes und namentlich die völlige Abwesenheit von allem hygroscopischen Wasser.

Es ist jederzeit eine schwierige Aufgabe eine chemische Verbindung in dem Zustande einer absoluten Reinheit darzustellen; diefs war in den Versuchen, die wir zu beschreiben haben, um so nothwendiger, da jede, auch die kleinste Beimischung einer fremden Substanz das Gewicht des gefundenen Kohlenstoffatoms vergröfsern mufste.

Wir haben uns sehr bald überzeugt, dafs es nur wenige Silbersalze giebt, die sich zu Bestimmungen dieser Art eignen; die meisten sind käsige oder pulverige Niederschläge, die sich mit einem Theil des Fällungsmittels verbinden. Die Quantität von fremden Substanzen, welche diesen Silberniederschlägen anhängt, ist so klein, dafs sie gewöhnliche Atomgewichtsbestimmungen nicht ungenau macht, allein wie bemerkt, haben wir uns gezwungen gesehen, eine Auswahl zu treffen. Wir haben unter allen diejenigen gewählt,

Digitized by Google

welche vollkommen krystallinisch, beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser zurückbehalten und nicht hygrometrisch sind, und die, dieſs war unter den gesuchten Silbersalzen eine Haupteigenschaft, beim Erhitzen nicht verpufften. Das gewählte Silbersalz durfte zuletzt beim Glühen kein Kohlensilber hinterlassen.

Es giebt, wie bemerkt, nur wenige Silbersalze, die nicht die eine oder andere Quelle von Fehlern an sich tragen.

Das Cyansilber ist z. B. durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit Blausäure leicht rein zu erhalten, man kann es sogar in grofsen glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten, wenn man in eine heifse Mischung von Blausäure mit Ammoniak verdünnte Silberauflösung gieſst und ruhig erkalten läſst, die erhaltenen Krystalle mit Ammoniakflüssigkeit sorgfältig auswascht und bei 120° trocknet. Sie verlieren bei dieser und schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Ammoniak und werden undurchsichtig milchweifs, ohne sonst eine Aenderung in ihrer Form zu erfahren, allein sie lieſsen sich zu unsern Bestimmungen durchaus nicht anwenden, weil sie durch den Einfluſs der Hitze eine bis jetzt nicht beobachtete Zersetzung erleiden.

Das Cyansilber schmilzt nämlich beim ersten Erwärmen ohne Gasentwickelung, bei stärkerer Hitze entwickelt sich Cyangas und es bildet sich halb Cyansilber, über einen gewissen Punkt hinaus zersetzt sich dieses mit einer Feuererscheinung, mit einer Art von Verglimmung entwickelt sich Stickgas und es bleibt mattweifses geschmolzenes Kohlensilber, aus dem sich die Kohle durch fortgesetzte Calcination nicht entfernen läſst. An der Oberfläche des Kohlensilbers verbrennt der Kohlenstoff, es entsteht eine Schicht reines Silber, was den innern Theil vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Löst man aber den Rückstand in ver-

Digitized by

dünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein Netzwerk von reiner Kohle.

Das benzoesaure Silberoxyd verhält sich ähnlich, wie das Cyansilber; es läfst sich leicht und vollkommen rein in schönen glänzenden, nicht hygroscopischen Krystallen darstellen; wird es in Massen von 7 bis 12 Grammen verbrannt, so schmilzt es und zersetzt sich, allein selbst nach zwölfstündigem Glühen bleibt in dem rückständigen Silber noch eine sehr beträchtliche Menge Kohle.

Das oxalsaure Silberoxyd schien anfänglich vor allen andern zu diesen Bestimmungen anwendbar zu seyn, allein es ist beinahe unmöglich wasserfrei zu erhalten und es verpufft in gröfseren Massen, wie Knallquecksilber. Wir hätten allerdings seine Zusammensetzung durch Zerlegung mit Salzsäure ermitteln können, allein wir hielten es für wichtig, kein fremdes Element in diese Bestimmungen zu bringen. Zu den nachfolgenden Versuchen wurde *essigsaures, weinsaures, traubensaures* und *äpfelsaures Silberoxyd* angewendet.

Die Essigsäure läfst sich vor allen andern Säuren, vermöge ihrer Flüchtigkeit, sehr rein gewinnen. Wir wählten dazu einen blendend weifsen, mehrmals umkrystallisirten Bleizucker, den wir auf gewöhnliche Weise durch Schwefelsäure zerlegten. Die erhaltene Essigsäure war frei von schwefliger Säure, sie wurde zum Ueberfluſs nochmals über etwas Braunstein rectificirt. Die reine Essigsäure wurde mit Ammoniak theilweise gesättigt und warm mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der erhaltene blendendweifse Niederschlag, welcher die Form von kleinen silberglänzenden Blättchen besitzt, wurde auf einem Filter vollkommen ausgewaschen, sodann in heifsem Wasser gelöst, filtrirt und in einem Becherglase erkalten gelassen, wo sich am Boden, an der Oberfläche und an den Wänden zolllange breite glänzende

Digitized by Google

Nadeln von essigsaurem Silberoxyd bildeten. Sie wurden aufs neue mit reinem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet, sodann in einem Achatmörser fein zerrieben und bei einer Temperatur von 163° C. so lange einem trockenen Luftstrome ausgesetzt, bis sich ihr Gewicht nicht mehr änderte.

Vor jedem einzelnen Versuche wurde das abgewogene Salz nochmals im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, sodann unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten lassen und wieder gewogen. In unsern Versuchen kam es niemals vor, dafs sich hierdurch sein Gewicht merklich änderte, nichts desto weniger wurde diese Vorsicht jedesmal gebraucht.

Die Wägungen, so wie die Verbrennungen wurden in einem dünnwandigen Tiegel von Meifsner Porzellan, welcher mit einem Platindeckel geschlossen gehalten wurde, vorgenommen. Alle unsere Versuche liefsen sich glücklicherweise mit einem und demselben Porzellantiegel anstellen, dessen Gewicht also eben so oft controllirt wurde, als Wägungen überhaupt gemacht wurden.

Das Verbrennen des essigsauren Silberoxyds geht ausnehmend leicht ohne Aufblähen und Spritzen von Statten; im Anfang färbt sich das Salz grau, es destillirt bei vorsichtigem Erwärmen die Essigsäure ab, wobei das Salz braun wird; zuletzt, wenn man keinen Geruch nach Essigsäure mehr bemerkt, bleibt ein graues Skelett von Silber, von der Form des verbrannten Salzes. Giebt man jetzt starkes Feuer und läfst durch Hebung des Platindeckels einen Luftstrom zu, so entsteht durch die ganze Masse ein sichtbares Verglimmen und es bleibt ein Schwamm von glänzend weifsem metallischem Silber.

Nach dem Erkalten wurde der Tiegel mit dem Silber gewogen, sodann aufs neue der Glühhitze ausgesetzt, wieder gewogen und so fortgefahren, bis auch die leiseste

Digitized by Google

Veränderung von der Wage nicht mehr angezeigt wurde. Durch Auflösung des Silbers in verdünnter Salpetersäure überzeugte man sich jedesmal noch besonders von der Abwesenheit alles Kohlensilbers.

Die Wägungen wurden mit einer Wage angestellt, die bei 20 Grammen Belastung ein halbes Milligramm noch vollkommen sicher anzeigte. Die Gewichte (von Oertling in Berlin) wurden vor der Wägung sorgfältig verglichen, sie zeigten keinen wahrnehmbaren Fehler in ihren Unterabtheilungen.

Es wurde zuletzt die Vorsicht gebraucht, die Hälfte der Versuche mit frisch dargestelltem Salze anzustellen; wir heben ganz besonders hervor, dafs sich die Zahlen auf Salze von verschiedenen Bereitungsarten beziehen.

Das weinsaure Silberoxyd ist nicht ganz leicht im krystallinischen Zustande zu erhalten. Fällt man salpetersaures Silberoxyd mit reinem Seignettesalz in der Kälte, dem man durch Zusatz von etwas Salpetersäure die schwach alkalische Reaction genommen hat, die es gewöhnlich besitzt, so entsteht ein käsiger, nicht krystallinischer Niederschlag. Geschieht die Fällung durch Mischung der siedend heifsen verdünnten Auflösungen, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, ohne Trübung, und beim Erkalten schlägt sich metallisches Silber in braunen Blättchen nieder. Nimmt man hingegen eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, erhitzt sie auf 80 — 85° C. und giefst nun eine mäfsig concentrirte heifse Auflösung von weinsaurem Natron-Kali hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der beim Umschütteln anfänglich wieder verschwindet, hört man mit dem Zusatz des weinsauren Natron-Kalis auf, sobald der Niederschlag bleibend wird und sich nicht wieder auflöst und läfst nun erkalten, so scheidet sich das weinsaure Silberoxyd in feinen Schuppen ab, welche nach dem vollkommnen Auswaschen und Trocknen blendendweifs, metallisch glänzend, wie polirtes Silber sind.

Zu dieser Darstellung mufs die Flüssigkeit stets einen schwachen, Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd enthalten.

Das reine weinsaure Silberoxyd wurde mit den nämlichen Vorsichtsmafsregeln, wie das essigsaure Silberoxyd getrocknet und sein Silbergehalt durch Verbrennung bestimmt. Bei gelinder Erwärmung des Salzes destillirt Brenzweinsäure und Kohlensäure ab und es bleibt, ohne Spritzen und Aufblähen, ein Schwamm von glänzendem metallischem Silber, welches mit Wasser ausgelaugt, an dieses keine Spur von Alkali abgab. Von vier Bestimmungen, die wir anführen, sind je zwei mit Salzen von verschiedener Bereitungsart angestellt, die fünfte wurde, von einem von uns, bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Constitution der organischen Säuren mit ganz besonderer Sorgfalt und in der Absicht angestellt, eine mögliche Verschiedenheit in dem Atomgewicht der Weinsäure und Traubensäure zu entdecken.

Zur Darstellung des traubensauren Silberoxyds wurde sehr reine Traubensäure mit Ammoniak zur Hälfte neutralisirt das entstandene schwerlösliche saure Salz mit Wasser abgewaschen, in ammoniakhaltigem Wasser zum zweitenmal gelöst und mit Salpetersäure wieder gefällt. Das erhaltene saure traubensaure Ammoniak war blendend weifs und vollkommen rein, es wurde ganz nach dem beim weinsauren Silberoxyd beschriebenen Verfahren zur Darstellung von krystallinischem traubensaurem Silberoxyd angewendet. Beide unterscheiden sich dem Ansehen nach nicht von einander, allein das traubensaure Salz ist minder löslich in heifsem Wasser, als das weinsaure.

Das äpfelsaure Silberoxyd wurde vermittelst saurem äpfelsaurem Kalk und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Der saure äpfelsaure Kalk ist durch Krystallisation vermöge seiner sehr ungleichen Löslichkeit in heifsem und kaltem Wasser sehr leicht vollkommen rein zu erhalten; das salpe-

Digitized by Google

tersaure Silberoxyd wurde mit der warmen verdünnten Auflösung des sauren äpfelsauren Kalksalzes vermischt, wo sich sogleich ein körnig krystallinischer, sehr schwerer Niederschlag bildet. Da das Waschwasser des Silberniederschlags auch nach mehrtägigem Auswaschen noch Spuren von Kalk enthält, so wurde der ganze Niederschlag in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und zu dieser Auflösung tropfenweise Ammoniak zugesetzt, mit der Vorsicht, dafs stets freie Säure

Nro.	Gew. d. Salzes in Grammen	Gew. d. Silbers in Grammen	in 100 Thei-	
			Silber	Silberoxyd
				Essigsaures
1	„ 4,8735	„ 3,1490	„ 64,615	„ 69,398
2	„ 7,5870	„ 4,9030	„ 64,624	„ 69,402
3	„ 6,4520	„ 4,6950	„ 64,623	„ 69,405
4	„ 5,7905	„ 4,7415	„ 64,614	„ 69,395
5	„ 4,1000	„ 2,6490	„ 64,610	„ 69,390
Mittel	28,803	„ 18,612	„ 64,618	„ 69,399
				Weinsaures
1	„ 3,8400	„ 2,2770	„ 59,297	„ 63,684
2	„ 2,7597	„ 1,6365	„ 59,299	„ 63,688
3	„ 3,2356	„ 1,9183	„ 59,287	„ 63,674
4	„ 5,4217	„ 3,2147	„ 59,293	„ 63,682
5	„ 0,9630	„ 0,5710	„ 59,293	„ 63,681
Mittel	16,220	„ 9,6175	„ 59,294	„ 63,682
				Traubensaures
1	„ 5,2640	„ 3,1210	„ 59,290	„ 63,676
2	„ 9,2668	„ 5,4945	„ 59,292	„ 63,679
3	„ 4,6730	„ 2,7705	„ 59,287	„ 63,674
4	„ 1,6320	„ 0,9675	„ 59,283	„ 63,670
5	„ 6,5976	„ 3,9113	„ 59,284	„ 63,671
Mittel	27,4334	„ 16,2648	„ 59,287	„ 63,675
				Aepfelsaures
1	„ 6,8730	„ 4,2610	„ 61,996	„ 66,583
2	„ 4,2635	„ 2,6440	„ 62,015	„ 66,604
3	„ 4,4305	„ 2,7495	„ 62,059	„ 66,651
4	„ 5,6490	„ 3,5030	„ 62,011	„ 66,599
5	„ 4,6820	„ 2,9015	„ 61,972	„ 66,557
Mittel	25,898	„ 16,059	„ 62,009	„ 66,597

Digitized by Google

im Ueberschufs vorhanden blieb. Das äpfelsaure Silberoxyd scheidet sich in diesem Fall kalk- und ammoniakfrei ab und ist nach dem fortgesetzten Auswaschen vollkommen rein.

Das äpfelsaure Silberoxyd zerlegt sich beim Erhitzen, indem es zusammenschmilzt, unter Entwickelung von Fumarsäure, Kohlensäure und Wasser, es bleibt ein lockerer kohlenfreier Silberkuchen.

Es folgen nun in tabellischer Uebersicht die Resultate unserer Versuche:

len Säure		Atomgewicht des Salzes		Summe der 4 Kohlenstoffatome		Kohlenstoffatom.
Silberoxyd.						
30,604	„	2091,790	„	302,745	„	75,686
30,598	„	2091,504	„	302,458	„	75,615
30,595	„	2091,511	„	302,465	„	75,616
30,605	„	2091,804	„	302,758	„	75,689
30,610	„	2091,951	„	302,905	„	75,726
30,601	„	2091,688	„	302,634	„	75,658
Silberoxyd.						
36,316	„	2279,300	„	302,824	„	75,706
36,312	„	2279,270	„	302,704	„	75,676
36,326	„	2279,751	„	303,185	„	75,799
36,318	„	2279,530	„	302,904	„	75,741
36,319	„	2279,505	„	302,939	„	75,735
36,318	„	2279,491	„	302,925	„	75,731
Silberoxyd.						
36,324	„	2279,670	„	303,104	„	75,776
36,321	„	2279,561	„	302,994	„	75,749
36,326	„	2279,751	„	303,184	„	75,796
36,330	„	2279,920	„	303,354	„	75,838
36,329	„	2279,890	„	303,325	„	75,831
36,325	„	2279,711	„	304,145	„	75,786
Silberoxyd.						
33,417	„	2180,141	„	303,575	„	75,894
33,396	„	2179,490	„	302,924	„	75,731
33,349	„	2177,951	„	301,385	„	75,346
33,301	„	2179,621	„	303,054	„	75,764
33,443	„	2181,011	„	304,444	„	76,111
33,403	„	2179,707	„	303,141	„	75,785

Digitized by Google

Man wird auf den ersten Blick bemerken, dafs unsere Resultate, was das Verhältnifs des Oxyds und der Säure betrifft, bis auf die dritte, bei den meisten selbst noch in der vierten Dezimale bei einem jeden Salz einerlei Zahl ergeben, und es konnte kaum, wie wir glauben, eine bessere Auswahl unter den Silbersalzen, als wie die gewählte, getroffen werden, da das Verhältnifs des Sauerstoffs in den vier Salzen ebenso ungleich, wie das des Wasserstoffs ist; wenn durch den Wasserstoff ein Fehler hätte verursacht werden können, so konnte er der Beobachtung unmöglich entgehen.

Der Sauerstoff verhält sich in der Essigsäure, Aepfelsäure, Traubensäure und Weinsäure, wie die Zahlen 3:4:5; der Wasserstoff wie 4:6.

Von einer fremden Beimischung in diesen Salzen, wodurch das Kohlenstoffatom hätte vergrößert werden können, kann nach einer Uebereinstimmung, wie die ist, welche unsere Analysen zeigen, nicht die Rede seyn. Wir haben aber noch andere directe Beweise für ihre Richtigkeit und diefs sind die Zahlen, welche Berzelius in seinen Analysen des wein- und traubensauren Bleioxyds erhalten hat, Zahlen, die wir hier folgen lassen.

Weinsaures Bleioxyd.

Nro.	Salz	Bleioxyd	in 100 Theilen	
			Bleioxyd	Säure
1	„ 2,000	„ 1,25449	„ 62,7245	„ 37,2755
2	„ 2,000	„ 1,25434	„ 62,7170	„ 37,2830
3	„ 2,000	„ 1,25522	„ 62,7610	„ 37,2390
4	„ 2,8873	„ 1,81212	„ 62,7618	„ 37,2382
Mittel	„ 8,8873	„ 5,57617	„ 62,7431	„ 37,2569

Nro.	Atomgewicht des Salzes.	Summe von 4 Kohlenstoffatomen	Atomgewicht des Kohlenstoffs
1	„ 2223,191	„ 303,743	„ 75,936
2	„ 2223,460	„ 304,012	„ 76,003
3	„ 2221,904	„ 302,456	„ 75,614
4	„ 2221,871	„ 302,423	„ 75,606
Mittel	„ 2222,531	„ 303,082	„ 75,771.

Traubensaures Bleioxyd.

Mittel aus mehreren Versuchen.

2,000 Salz gaben 1,2550 Bleioxyd, hieraus 2222,200 als Atomgewicht des Salzes, 302,842 als die Summe von 4 Kohlenstoffatomen, und 75,711 als Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Die Resultate unserer Analysen des essigsauren, weinsauren, traubensauren und äpfelsauren Silberoxyds geben im Mittel von je fünf Versuchen folgende Verhältnisse:

	Salz	Silber	Atomgewicht des Salzes	Atomgewicht d. Kohlenstoffs
Essigsaures Silberoxyd	28,803	18,612	2091,680	75,658
Weinsaures „	16,220	9,6175	2270,491	75,731
Traubensaures „	27,4334	16,2648	2279,711	75,786
Aepfelsaures „	25,898	16,059	2179,797	75,785

Wenn man unsere Versuche einzeln unter einander vergleicht, das gefundene Atomgewicht des Kohlenstoffs nemlich aus dem einen Salz, mit dem aus den andern, so bemerkt man leicht, dafs die aus einerlei Salzanalysen abgeleiteten Zahlen mit einander genauer stimmen, als die abgeleiteten Mittelzahlen aus den verschiedenen Silbersalzen.

Dieser Abweichung mufs, der Natur der Sache nach, eine Ursache zu Grunde liegen, wenn die Versuche selbst als vollkommen genau angenommen werden. Diese Ursache konnte nämlich keine andere, als das specifische Gewicht

seyn, was diese verschiedenen Salze besitzen; sie waren in der Luft und nicht im luftleeren Raume gewogen worden, je nach dem Verhältnifs ihrer ungleichen Dichtigkeit mufsten sie ungleiche Volumina Luft aus dem Raum verdrängen. Alle diese Salze mufsten beim Wiegen an Gewicht verlieren, das specifisch leichtere mehr als das specifisch schwerere Salz. Schon Clarke hat auf dieses Verhältnifs bei Gewichtsbestimmungen bei Gelegenheit der Versammlung der brittischen Naturforscher in Birmingham im Jahr 1839 aufmerksam gemacht und die Versuche von Berzelius darnach berichtigt; es ist klar, dafs bei Wägungen von 1—2 Grammen Substanz diese Unterschiede auf die Zahlenverhältnisse ganz ohne Einflufs sind, allein bei 20 und mehr Grammen darf eine Correction nicht vernachlässigt werden.

Die Kenntnifs des specifischen Gewichts des Salzes mufs dieser Correction zu Grunde gelegt werden. Wir haben die specifischen Gewichte der von uns analysirten Salze auf die Weise bestimmt, dafs wir bekannte Gewichte davon in einer gesättigten Auflösung des Salzes in Wasser wogen und das specifische Gewicht dieser Auflösung mit dem von reinem Wasser verglichen.

3,1281 Grm. essigsaures Silberoxyd verdrängten 1,000 Grm. Wasser = 1 Kubikcentimeter Wasser bei 15°. 1 Kubikcentimeter Luft wiegt aber bei dieser Temperatur 0,00123 Grm. (log. 0,0905137 — 2), es verdrängten also 28,803 Grm. essigsaures Silberoxyd 0,0113 Grm. atmosphärische Luft. Diese 28,803 Grm. Salz wogen demnach eigentlich 28,814 Grm.; allein sein Gewicht war mit 28,803 Grm. Messinggewicht bestimmt, welche bei 7,8 spec. Gewicht 0,00455 Grm. Luft verdrängten, d. h., um so viel an Gewicht in der Luft verloren.

Obige 28,814 Grm. essigsaures Silberoxyd wogen daher 28,8098 Grm. und die nach seinem Verbrennen rückbleibenden 18,612 Grm. metallisches Silber wiegen blofs 18,6113 Grm.

Digitized by Google

Von 28,8098 Silbersalz sind nach dieser Correction erhalten worden 18,6113 metallisches Silber.

Wenn man auf gleiche Art das Atomgewicht des weinsauren Silberoxyds, dessen spec. Gewicht = 3,4321, das des traubensauren Silberoxyds, sein spec. Gewicht ist = 3,7752, das des äpfelsauren Silberoxyds, mit einem spec. Gewicht = 4,0016, auf den leeren Raum reduzirt, so hat man

	Salz	Silber	Atom des Kohlenstoffs	Differenz v. Mittel.
Essigsaures Silberoxyd	28,8098	18,6113	75,804	— 0,050
Weinsaures „	16,223	9,6171	75,861	+ 0,007
Traubensaures „	27,438	16,2641	75,908	+ 0,054
Aepfelsaures „	25,9019	16,0596	75,843	— 0,011
Mittel der Atomgewichte des Kohlenstoffs			75,854	

Die Differenzen liegen also in der vierten Stelle oder in der zweiten Dezimale von der Atomzahl des Kohlenstoffs.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist demnach 75,854.

Multiplizirt man das Atomgewicht des Kohlenstoffs, so wie wir es festgestellt haben, mit dem spec. Gewicht des Sauerstoffs $75{,}854 \times 1{,}1026$, so erhält man für das hypothetische Gewicht eines Volumens Kohlenstoffdampfes 0,83636
und addirt man hierzu 2 Vol. Sauerstoffgas . . . 2,20520

$$\frac{3{,}04156}{2}$$

so hat man für das spec. Gewicht des kohlensauren Gases 1,521.

Es ist durch directe Wägung des kohlensauren Gases gefunden worden:

Digitized by Google

	spec. Gewicht der Kohlensäure		Atomgewicht berechnet.
von Biot und Arago	1,519	—	75,530
von Berzelius u. Dulong	1,524	—	76,437
			gefunden.
Nach d. Berechnung obiger Analysen	1,521	—	75,854.

Wir betrachten es als eine neue Bürgschaft für die Richtigkeit des von uns ausgemittelten Kohlenstoffatoms, dafs unsere Resultate in der Mitte liegen, zwischen den Beobachtungen von vier so ausgezeichneten Experimentatoren, und jeder Zweifel mufs verschwinden, wenn man erwägt, dafs mit unserer Zahl die Differenzen in den organischen Analysen ihre natürliche Erklärung finden. *)

---

*) *Auszug aus einem Briefe von Berzelius an Prof. Wöhler, vom 2. April 1841.* — „Baron Wrede ist mit Versuchen über das spec. „Gewicht der Gase beschäftigt. Er hat sich eigene Methoden aus„gedacht, um die Gase in reinem Zustande in die Kugel gefüllt „zu bekommen, welche die von mir und Dulong angewandten „übertreffen. Die bis jetzt von ihm gemachten Wägungen des Koh„lensäuregases stimmen mit den von Dulong und mir gemachten „nahe überein. Allein er hat gefunden, dafs das spec. Gewicht „des Kohlensäuregases nicht bei ungleichem Druck gleich ist, es „nimmt mit Verminderung des Drucks um $^1/_4$ Atmosphärendruck „ab; darunter ist es constant. Es hat also bei gewöhnlichem Druck „ein zu hohes specifisches Gewicht und enthält mehr als 1 Volu„men Sauerstoffgas. Daraus ist es klar, dafs das davon berechnete „Atomgewicht des Kohlenstoffs zu hoch ist. Von seinem spec. „Gewicht bei $^1/_2$ Atmosphäre Druck berechnet, giebt es 75,7 „Atomgewicht. Indessen hat er bis jetzt erst drei Wägungen ge„macht, die er mehr als vorläufige Uebungsversuche betrachtet. „Ich werde morgen bei der vierten Wägung zugegen seyn".

Digitized by Google

Untersuchungen über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs;

von *J. Dumas* und *J. S. Stafs.*

Bei der Verbindung der Körper unter sich, bei der Ersetzung des einen durch einen andern, beobachtet man gewisse numerische Verhältnisse, welche die Grundlage der neueren Chemie ausmachen. Die Existenz dieser von Wenzel erkannten, von Richter allgemeiner dargelegten Verhältnisse diente der Atomtheorie von Dalton als Ausgangspunkt, sie erhielten durch die Arbeiten von Berzelius eine neue Weihe. Die wohlbekannte Genauigkeit des berühmten schwedischen Chemikers konnte selbst ein Grund zu dem Glauben seyn, dafs diese Verhältnisse auf eine für die Bedürfnisse und die Fortschritte der Wissenschaft mehr als hinreichende Weise festgestellt seyen, wenigstens insoweit diefs die gewöhnlichsten, die wichtigsten Körper betrifft.

Wir werden indessen zeigen, dafs bei der Bestimmung der Quantität von Kohlenstoff, welche das Verhältnifs ausdrückt, nach welchem er mit anderen Körpern eine Verbindung eingeht, ein Fehler von ohngefähr 2 pCt. begangen worden ist. Dieser Fehler, hoffentlich einer der gröfsten, der in den von den Chemikern angenommenen Tabellen zu verbessern seyn wird, dieser Fehler läfst nichts destoweniger keinen Zweifel über die Nothwendigkeit einer sorgfältigen Revision aller anderen, auf die einfachen Körper sich beziehenden Zahlen. Wenn diese Zahlen so genau wären, als man glaubt, so würde der den Kohlenstoff betreffende Irrthum längst bemerkt und angegeben worden seyn, denn er würde sich nicht nur in den täglich angestellten, sondern besonders auch in den kürzlich von Berzelius mit so viel Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen gezeigt haben; aus

welchen er geschlossen hat, dafs die früher für den Kohlenstoff angenommene Zahl beizubehalten sey.

Die Frage kann in der That in der einfachsten Form gestellt werden, denn es handelt sich darum, zu wissen ob, bei der Bildung von Kohlensäure z. B., der Sauerstoff und der Kohlenstoff sich in dem Verhältnifs von 800 : 306, wie es Berzelius angenommen hat, oder in dem Verhältvon 800 : 300 verbinden, wie wir es annehmen.

Nichts ist scheinbar leichter zu lösen, als eine solche Aufgabe. Erwägt man aber alle daraus sich ergebenden Folgerungen, so hegt man Zweifel an seiner eigenen Ueberzeugung, man fürchtet irgend eine Vorsichtsmafsregel vergessen zu haben, man mifstraut seinen Apparaten, seinen Produkten; daher rührt es, dafs wir auf einen so einfach scheinenden Versuch eine Arbeit von mehreren Monaten verwenden mufsten, wir wurden veranlafst, ihn so oft und unter so vielen Formen zu wiederholen, dafs sicher niemals Aehnliches für eine Bestimmung dieser Art gethan worden ist. Diese Vorsichtsmafsregeln werden aber nicht unnütz erscheinen, wenn man erwägt, dafs viele in der organischen Chemie angenommenen Formeln durch diese einzige Aenderung bedeutend modificirt werden; es ist diefs leicht zu begreifen.

Wenn ein Chemiker bei einer Analyse gefunden hat, dafs 100 Th. irgend einer Substanz 3614 Th. Kohlensäure lieferten, so wird er, wenn er die Zahlen von Berzelius annimmt, daraus schliefsen, dafs die analysirte Substanz reine Kohle sey. Diese Substanz wird aber wenigstens 1¼ pCt. Sauerstoff, Wasserstoff oder irgend eines andern Körpers enthalten. Dieser Fehler ist bei den kürzlich publicirten Analysen von Anthraciten und Steinkohlen nothwendig begangen worden.

Wenn eine Analyse, wie die des Cholesterins, 85 Koh-

lenstoff, 12 Wasserstoff und 3 Sauerstoff giebt, wenn man nach Berzelius berechnet, so wird man gegenwärtig nur noch 83 Kohlenstoff finden. Ist nun die Wichtigkeit einer Aenderung noch nicht ersichtlich, welche 85 Kohlenstoff auf 83 vermindert, was das Resultat um $^1/_{50}$ verkleinert, so begreift man diese doch leicht, wenn man sieht, dafs alles, was man dem Kohlenstoff nimmt, dem Sauerstoff zugefügt werden mufs, wodurch der letztere von 3 auf 4,5 ohngefähr erhöht wird; eine Aenderung, welche die Hälfte des Gewichts dieses wesentlichen Elements beträgt.

So wird ein für sauerstofffrei gehaltener Körper von diesem Element enthalten, während in anderen das Verhältnifs von Sauerstoff sich verdoppelt oder wenigstens in der Art vermehrt, dafs die dafür angenommenen Formeln gänzlich geändert werden.

Aus dieser Verminderung des Kohlenstoffs und Zunahme des Sauerstoffs erklärt sich, dafs die von Chevreul mit so vieler Sorgfalt ausgeführten und der Achtung der Chemiker so würdigen Analysen der fetten Körper im Allgemeinen genau bleiben, wir haben uns davon überzeugt, obschon ihre Formeln in gewissen Fällen geändert werden müssen.

Einige organische Salzbasen, mehrere ätherische Oele, viele Harze, gewisse indifferente thierische Materien werden analogen, auf denselben Motiven beruhenden Aenderungen unterliegen. Wir werden in anderen Abhandlungen die Resultate mittheilen, zu welchen wir über diese verschiedenen Punkte gelangt sind, falls wir in dieser Hinsicht vorurtheilsfrei sind.

Nur die Furcht, an die Stelle falscher, ungewisse Formeln zu setzen, hält uns in diesem Augenblicke noch zurück. Nichts ist schädlicher für die wirklichen Fortschritte der organischen Chemie.

Digitized by

Da die Academie oft von den Erscheinungen der Substitution unterhalten wurde, so wird sie einiges Interesse daran finden, zu erfahren, dafs es das aufmerksame Studium dieser Erscheinungen ist, welches zur Auffindung und Bestätigung des Fehlers geführt hat, der uns beschäftigt. Die aus dem alten, von Berzelius dem Kohlenstoff zugeschriebenen Werth abgeleiteten Formeln gewisser Körper standen nicht mit den Gesetzen der Substitution in Einklang. Diese Gesetze mufsten entweder falsch seyn oder der von Berzelius angenommene Werth selbst war ungenau. Es war, bei einmal so gestellter Frage, eine Gewissenspflicht für uns, alle Mittel zu ihrer Lösung anzuwenden und wir haben nichts vernachlässigt, um jeden Vorwurf davon abzuwenden.

Unterwirft man gewisse, an Kohlenstoff sehr reiche Körper, wie es die flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffe sind, an welchen man die Erscheinungen der Substitution zu ergründen gesucht hat, der Analyse, so bieten sich Umstände dar, welche sehr sonderbar erscheinen.

Jedermann weifs, dafs man unter der Analyse einer organischen Substanz ihre totale Verbrennung versteht, wie diefs Gay-Lussac und Thenard gezeigt haben, d. h. in ihrer Umwandlung in Wasser und in Kohlensäure. Der Experimentator kennt also, durch seine eigene Erfahrung das Gewicht der Materie, welche er untersucht, und das Gewicht des Wassers oder der Kohlensäure, welches sie liefert. Aus diesen letzteren berechnet er den Kohlenstoff und den Wasserstoff, indem er die Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure selbst zu Grunde legt.

Wenn man nun den Kohlen- und Wasserstoff, welchen diese Kohlenwasserstoffe enthalten, addirt, so findet man, wenn man von den von Berzelius gegebenen Analysen des Wassers und der Kohlensäure ausgeht, dafs die Summe das Gewicht der verbrannten Materie weit überschreitet.

Digitized by Google

So würden 100 Th. Naphtalin 95,5 Kohlenstoff und 6,1 Wasserstoff liefern; dies macht im Ganzen 101,6. — 100 Th. Benzin bestünden aus 93,5 Kohlenstoff und 7,7 Wasserstoff, was im Ganzen 101,2 giebt.

Resultate der Art waren absurd, man konnte aber ihre Erklärung aufsuchen: 1) in der möglicherweise fehlerhaften analytischen Methode; 2) in der Analyse des Wassers, die unrichtig seyn konnte; 3) in der der Kohlensäure, welche es ebenfalls seyn konnte. — Jedenfalls durfte man den Analysen solcher Korper oder der daraus abgeleiteten Verbindungen nicht das geringste Vertrauen schenken, da so bedeutende Abweichungen eine Aenderung aller Formeln herbeiführen konnten.

In einem der Akademie erstatteten Bericht über eine Arbeit von Pelletier und Walter über die Destillationsprodukte der Harze schlug einer von uns vor, diese Abweichungen als von einer fehlerhaften Ausmittelung der Elemente der Kohlensäure herrührend zu betrachten; diese Ansicht war ganz die richtige.

Ist man in der That geneigt, den Gewichtsüberschufs, welchen die Analyse giebt, der zu ihrer Ausführung angewandten Methode zuzuschreiben, so hat man nur nöthig, sie auf anderem Wege anzustellen, oder nur die gewöhnlich angewandte zu verbessern, um sich bald zu überzeugen, dafs diese Sorgfalt den Fehler nicht allein nicht verbannt, sondern noch vergröfsert.

Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe liefern bei vollkommener Verbrennung immer die nämliche Quantität von Kohlensäure, welches Verfahren man auch anwendet. Bei den gewöhnlichen Analysen hat man immer einen Verlust, aus Gründen, die später auseinander gesetzt werden.

Dasselbe ist mit ihrem Wasserstoffgehalte der Fall; man

Digitized by Google

mag die Versuche verschieden anstellen und vervielfältigen, immer erhält man für die Wassermenge, welche durch die Verbrennung erzeugt wird, dieselben Zahlen.

In der analytischen Methode darf man diesen Ueberschufs also nicht suchen; wenn ihr einige Vorwürfe zu machen sind, so kann diefs nur im entgegengesetzten Sinne seyn.

Streng genommen konnte die Zusammensetzung des Wassers unrichtig festgestellt seyn. Wir haben in dieser Hinsicht directe Versuche angestellt, welche völlig beruhigend sind. Die Zusammensetzung des Wassers, so wie sie durch die Versuche von Dulong und Berzelius ermittelt ist, erleidet, ohne vollkommen genau zu seyn, durch unsere Versuche nur eine für die uns beschäftigende Frage unwesentliche Aenderung. Es war also noch die Zusammensetzung der Kohlensäure einer aufmerksamen Prüfung zu unterwerfen und hier müssen wir sagen, dafs alle unsere Resultate, auch kein einziges ausgenommen, dahin übereinstimmen, dafs ein bedeutender Fehler alleinige Ursache der oben erwähnten Abweichungen sey.

Berzelius, der die volle Wichtigkeit der von einem von uns für die Zusammensetzung der Kohlensäure vorgeschlagenen Aenderung erfafste, beschäftigte sich, auf dieses hin, mit neuen Untersuchungen über diesen Gegenstand. Er zog es vor, die Analyse des kohlensauren und kleesauren Bleioxyds anzustellen, statt auf directem Wege das Verhältnifs auszumitteln, in welchem der Kohlenstoff mit Sauerstoff sich verbindet. Wenn man nun auch annimmt, dafs diese neuen Analysen genau sind, so ist doch der einzige Schlufs, den man jetzt daraus ziehen kann, nur der, dafs die Zusammensetzung des Bleioxyds selbst, auf welche diese Analysen sich stützen, nicht genau bekannt ist.

Alle diese Fragen müssen übrigens beleuchtet werden und wir werden keinen der mühevollen und zahlreichen

Versuche scheuen, welche uns diese Nothwendigkeit auferlegt, eine Revision der hauptsächlichsten Analysen vorzunehmen, die allen unsern Speculationen zur Basis dienen.

Auf diese Weise schreiten die Theorien voran und dies ist auch ihr Nutzen bei dem Studium der Wissenschaften. Ihre Gegner können sich damit begnügen, Thatsachen zu bezweifeln; es genügt ihnen, zu sagen, dafs sie nur die Schlüsse annehmen, welche man daraus zieht; es ist ihnen erlaubt, sich ganz passiv zu verhalten. Die Anhänger der Theorien haben sich ein ganz anderes Ziel gesteckt: sie haben ihre Ansichten durch Thatsachen zu beweisen, sie haben die Thatsachen, von denen sie anfangs ausgingen, durch noch schlagendere Thatsachen zu controliren. Man hat vor einigen Jahren gefunden, dafs das Chlor, bei seiner Einwirkung auf organische Substanzen, Wasserstoff entzieht und dessen Stelle Volum für Volum einnimmt. Um diese Regel auf das Naphtalin oder Benzin anzupassen, mufste das erstere z. B. 94 Kohlenstoff und 6 Wasserstoff enthalten, während die directe Analyse 95,5 Kohlenstoff giebt. Die Gegner der Substitutionstheorie unterliefsen nicht, daraus zu schliefsen, scheinbar mit vielem Grunde, dafs man eine Theorie verwerfen müsse, welche zu der Annahme nöthige, dafs ein Körper, worin man 95,5 Kohlenstoff findet, nur 94 enthalte, und dies schien ihnen genügend. Wir haben dagegen, in der völligen Ueberzeugung, dafs die Regel der Substitutionen ein Naturgesetz ist, nicht gezögert, die Ursache dieser Abweichungen in ihrer Quelle aufzusuchen, nämlich in der Analyse der Kohlensäure und der Versuch hat uns Recht gegeben.

Dieser Beweis war entscheidend; denn die Analyse der Kohlensäure, aufser dem dafs sie Berzelius und Dulong zu Bürgen hatte, ist in der Wissenschaft keine isolirte Thatsache. Sie steht in Einklang mit dem specifischen Gewicht

der Kohlensäure und des Sauerstoffs; sie knüpft sich an die specifischen Gewichte des Stickstoffs und der Luft an; sie steht endlich in Beziehung zu dem specifischen Gewichte aller Kohlenwasserstoffe, d. h., die für die meisten bekannten Gase angenommenen specifischen Gewichte müssen der einzigen Thatsache wegen geändert werden, dafs die Analyse der Kohlensäure ungenau ist, insofern jedoch das Mariotte'sche Gesetz wahr ist; denn nimmt man, nach den Versuchen von Despretz über diesen Gegenstand an, dafs die Gase durch gleichen Druck ungleich condensirbar seyen, so ginge daraus hervor, dafs ihre specifischen Gewichte nicht mehr in directem Zusammenhang zu ihrer chemischen Zusammensetzung stünden; man müfste alsdann auf alle durch die Rechnung ausgemittelten specifischen Gewichte der Gase verzichten, und sich nur an die durch den Versuch gegebenen halten.

Jedermann wird einsehen, welche ängstliche Sorgfalt, welche gewissenhafte Aufmerksamkeit wir bei einem so entscheidenden Grundversuch angewandt haben. Es handelte sich darum, die Substitutionstheorie zu verwerfen; in ihren so logischen und durch den Versuch so wohl bestätigten Folgerungen nichts als eine Reihe von Zufällen oder Irrthümern zu sehen, die in den Wissenschaften ohne Beispiel wäre: es handelte sich darum, alles Vergangene zu vergessen und die Augen vor der Zukunft zu schliefsen, welche diese neuen Ideen uns aufschlossen.

Oder man mufste annehmen, dafs Berzelius und Dulong sich bei der Analyse der Kohlensäure irrten; dafs die specifischen Gewichte des Sauerstoffs und der Kohlensäure fehlerhaft seyen oder dafs das Mariotte'sche Gesetz einer zu allgemeinen Anwendung unterliegt. Man mufste supponiren, dafs fast alle organischen Analysen falsch seyen

Digitized by Google

und dafs sie nur durch Compensation von Fehlern zu wahren Formeln geführt hätten. Es war endlich nicht mehr erlaubt, an diese Genauigkeit von $^1/_{2000}$ zu glauben, welche Berzelius bei dem Studium der Verhältnisse erreicht zu haben glaubt, nach welchen die hauptsächlichsten Elemente sich verbinden, denn diese Verhältnisse, so wie er sie angegeben hat, waren im Einklang mit der Ausmittelung des Kohlenstoffatoms, welches selbst einen Fehler von einem Fünfzigstel darbot.

Wir befanden uns also in der Alternative, entweder die Substitutionstheorie zu verlassen, oder die hauptsächlichsten Elemente des physikalischen Studiums der Gase, so wie die Grundlagen, auf welche sich alle unsere atomistischen Tabellen stützen, in Zweifel zu setzen.

Es wird sich daraus ergeben, warum die von uns vorgezogene Methode von der Art ist, dafs sie nicht nöthig hat, auf irgend eine von dem Versuch selbst unabhängige numerische Bestimmung sich zu stützen.

Bis jetzt hat man sich vorzugsweise der indirecten Methoden bedient, um das Verhältnifs auszumitteln, nach welchem der Sauerstoff und der Kohlenstoff sich verbinden. Man legte bald die Analyse von kohlensauren Salzen, bald die specifischen Gewichte des Sauerstoffs und der Kohlensäure zu Grunde. In dem ersten Fall war man der Möglichkeit ausgesetzt, mit unreinen Salzen zu arbeiten, denn nichts ist schwieriger, als sich diese Art von Salzen rein und trocken zu verschaffen; man war ferner genöthigt, die Analysen ihrer Oxyde als absolut genau zu betrachten. Im zweiten Falle hatte man mit Schwierigkeiten jeder Art zu kämpfen, die, abgesehen von der Ungewifsheit, welche über das Mariotte'sche Gesetz und über den wahren Ausdehnungs-Coefficienten der Gase herrscht, von der Unreinheit

der Gase, von der Unsicherheit in der Beobachtung ihrer Temperatur, von dem hygrometrischen Zustand des Glases der Ballone, worin sie enthalten sind, u. s. w. abhängen. Wir haben einer einfacheren und directeren Methode den Vorzug gegeben.

Wir verbrannten ein bekanntes Gewicht reiner Kohle in Sauerstoff und wogen die so gebildete Kohlensäure. Wir haben drei Reihen von Versuchen angestellt: die erstere mit natürlichem Graphit aus der Sammlung des Jardin-du-Roi; die zweite mit künstlichem Graphit, aus einem Hohofen; die dritte mit Diamant.

Der anscheinend reinste Graphit erfordert eine lange und verwickelte Behandlung, wenn man ihn von jedem oxydirbaren Körper befreien will. Das uns am besten scheinende Verfahren hierzu ist folgendes: Zur Entfernung der erdigen Materien erhitzt man ihn mit Kali zum Rothglühen, zertheilt dann die Masse in Wasser und wäscht den rückbleibenden Graphit. Er wird nun mit Salpetersäure und Königswasser gekocht, um das Eisen und die Basen auszuziehen und endlich in einem Strome von trockenem Chlorgas 12 — 15 Stunden lang fast weifs geglüht. Man ist überrascht, zu sehen, dafs Produkte, die lange mit Königswasser kochend behandelt waren, noch auf diese Weise stundenlang Eisenchlorür ausgeben. Diefs ist jedoch der Fall.

So dargestellt, enthält der Graphit noch hier und da sandige, ganz farblose Körner, welche man nach der Verbrennung in Rechnung bringen mufs. Aufserdem sind die durch die angewandten verschiedenen Agentien corrodirten Lamellen des Graphits fähig geworden, Luft oder Feuchtigkeit zu condensiren. Man mufs die Materie vor jeder Wägung glühen und sie unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten lassen. Diese Wägung erfordert viele Aufmerksamkeit; wir haben, hauptsächlich zur Vermeidung der

Digitized by Google

von dieser so einfach scheinenden Operation unzertrennlichen Fehlerquellen, uns entschlossen, Diamant zu verbrennen.

Wir konnten uns aber nicht darauf beschränken, einige Parzellchen dieser so kostbaren Materie zu verbrennen, wie dieſs alle diejenigen gethan haben, die sich mit der Verbrennung des Diamants beschäftigten. Sie hatten alle auszumitteln gesucht, welches Volum das durch die Verbrennung des Diamants in Kohlensäure umgewandelte Sauerstoffgas einnimmt, was auf eine Vergleichung der respectiven Dichtigkeiten der Kohlensäure und des Sauerstoffs hinausläuft.

Wir wollten dagegen ausmitteln, wie viel Kohlensäure, dem Gewichte nach, ein bekanntes Gewicht Diamant giebt; diese einfache und directe Methode war die einzige, die uns zur Auffindung des von uns gesuchten wahren Verhältnisses führen konnte.

So betrachtet, erforderte dieser Versuch ein Opfer von 10 — 12 Grm. Diamant, d. h., eine Ausgabe, die uns zögern machte, ihn auszuführen und die uns veranlaſste, einen Theil der Diamanten, welche wir verbrennen wollten, zurückzuhalten, um vor denjenigen Gelehrten, welche sich dafür interessiren, unsere eigenen Versuche wiederholen oder die Controlversuche anstellen zu können, welche sie uns angeben zu müssen glauben.

Die Gefälligkeit der Hrn. Halphen, die uns diese Diamanten zu dem möglichst niedrigen Preise überliefsen, erlaubte uns aufserdem, solche Proben auszuwählen, daſs wir noch einige beiläufige Beobachtungen machen konnten, die indessen zu ihrer Vervollständigung noch die Beihülfe einiger Personen erfordern, welche mehr als wir mit dem Studium der Mineralien und namentlich mit ihrer mikroscopischen Untersuchung vertraut sind.

Alle Diamanten, die wir verbrannt haben, hinterliefsen

Digitized by Google

einen Rückstand, eine Asche, wenn man sich so ausdrücken darf. Dieser Rückstand besteht bald in einem röthlich-gelben schwammigen Netz, bald in strohgelben oder farblosen krystallinischen Stückchen. Obschon diese Rückstände von uns und von Hrn. Elie de Beaumont aufmerksam untersucht wurden, so sagen wir doch nichts über ihre Natur, bevor nicht durch eine noch vollständigere Untersuchung jede Art von Zweifel entfernt ist.

Der Theil des Diamants, der nicht reiner Kohlenstoff ist, besteht nicht in an der Oberfläche der verbrannten Krystalle adhärirenden oder mit ihnen gemengten Stückchen. Wir erhielten dieselben Rückstände bei Verbrennungen von sehr dicken, gut abgeriebenen und längere Zeit mit Königswasser gekochten Diamanten. Diese mineralischen Materien gehören also dem Krystall selbst an; sie wurden zwischen seinen Flächen, im Moment seiner Bildung, eingeschlossen und an ihre genaue Bestimmung knüpft sich, als unvermeidliche Folge, die richtige Kenntnifs der geologischen Lage des Fundorts des Diamants, da die Natur in den Krystallen dieser schönen Substanz selbst das Zeugnifs ihres so oft und so vergeblich gesuchten Ursprungs niedergelegt hat.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, ist die Frage so wichtig, dafs sie nicht wenig dazu beigetragen hat, uns mit allen zu ihrer gründlichen Behandlung nöthigen Mitteln zu versehen. Durch die Wahl und das aufmerksame Studium der Diamanten, welche wir noch zu verbrennen gedenken, kann die Frage vollkommen gelöst werden.

Dem verschiedenen Ansehen und dem allgemeinen Verhalten nach konnte man vermuthen, dafs dieser Aschengehalt des Diamants variire. Wir fanden darin mindestens $\frac{1}{2000}$, bisweilen $\frac{1}{500}$ vom Gewicht des Diamants; gewifs können die reinsten Diamanten, deren Farbe und Durchsich-

Digitized by Google

tigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, ohne Rückstand verbrennen, aber die rohen oder geschliffenen Diamanten, welche wir ihres niedrigeren Preises halber gewählt haben, hinterliefsen alle irgend eine wägbare mineralische Materie. Am meisten operirten wir mit der Klasse von brechend geschliffenen Diamanten, welche die Juweliere *natürliche Diamanten* nennen und denen man keine Politur geben kann.

So lange wir mit Graphit unsere Versuche anstellten, bedienten wir uns einer sehr einfachen Verbrennungsmethode. Der in einem Platinschälchen befindliche Graphit wurde in die Mitte einer sehr harten, 1 Meter langen Glasröhre gebracht. In dem hintern Ende der Röhre befand sich ein Gemenge von Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, welches den Sauerstoff lieferte; vorn lag reines, stark geglühtes Kupferoxyd, welches dadurch geeignet wurde, alles sich möglicherweise bildende Kohlenoxyd zu oxydiren (S. Taf. I. Fig. 1.).

Die Verbrennung ging auf diesem Wege leicht von Statten, aber die Verdichtung und folglich die genaue Wägung der gebildeten Kohlensäure hätte uns wohl noch in Unruhe gelassen, wenn wir nicht das ausgezeichnete Verfahren hätten in Anwendung bringen können, dessen sich Boussingault zur Analyse der Luft bedient und nach welchem man die geringsten Spuren von Kohlensäure oder Wasser auffangen und bestimmen kann. Dieses Verfahren besteht darin, die Gase durch Röhren zu leiten, die mit kleinen, mit Schwefelsäure befeuchteten Bimssteinstücken *) gefüllt sind, wenn es sich darum handelt, das Wasser zurückzuhalten und mit Kali, wenn man Kohlensäure auffangen

*) Der zu diesen Versuchen angewandte Bimsstein wurde immer mit Schwefelsäure befeuchtet, dann zum Rothglühen erhitzt und dies 5 — 6 Mal wiederholt. Es hat den Zweck, das Kochsalz, welches er immer enthält, zu entfernen.

will. Die Gase geben, wenn sie die Poren des so zugerichteten Bimssteins durchdringen, alles Wasser oder Kohlensäure vollkommen ab.

Unsere ersten Versuche über die Verbrennung des Diamants wurden nach dieser Methode ausgeführt. Als wir indessen später zur Verbrennung des Diamants übergehen wollten, kamen uns einige Zweifel. War die Temperatur, welche unsere Glasröhren aushalten konnten, hoch genug zur Verbrennung des Diamants? War es nicht möglich, dafs einige unserer Versuche an diesen Mängeln scheiterten, die so häufig ihren Bruch oder ihr Schmelzen herbeiführen? Waren wir ganz sicher, bei einem Apparate alle äufsere Feuchtigkeit abzuhalten, den man zu jedem Versuche neu herrichten mufste?

Alle diese Betrachtungen entschieden uns, über die in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzte kohlenstoffhaltige Materie Sauerstoffgas zu leiten. Die Einrichtung wurde so gut getroffen, dafs nicht nur alle vorläufig ausgeführten Versuche mit Graphit ein vollkommen übereinstimmendes Resultat gaben, sondern dafs wir noch aufserdem die aufserordentliche Genugthuung hatten, die fünf angestellten Verbrennungen von Diamant, ohne den mindesten Unfall, gelingen zu sehen.

Bei dieser neuen Einrichtung der Apparate wurde die Kohle in eine Porzellanröhre gebracht, durch welche man nach Willkühr einen Strom von trockenem und reinem Sauerstoffgas leiten kann. Bei dem Austritt aus dem Apparat gelangt das Gas in Condensatoren, welche die Kohlensäure zurückhalten und das überschüssige Sauerstoffgas hinweglassen. Einige Vorsichtsmafsregeln waren unerläfslich; sie waren der Gegenstand einer langen und mühevollen Untersuchung.

Es war vor allem nothwendig, dafs das Sauerstoffgas

Digitized by

vollkommen frei von Kohlensäure sey. Zu dem Ende wurde es über Kalkmilch aufgefangen und durch tropfenweises Zufliefsen von Kalkwasser aus dem Gasometer in den Apparat selbst getrieben; aufserdem passirte das Gas eine 1 Meter lange und 3 Centimeter weite Röhre voll Bimssteinstücke, die mit flüssigem Aetzkali getränkt waren. Um das Gas wasserfrei zu machen, wurde es über Stücke von festem Kali, dann über mit Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke und endlich durch eine einige Centimeter lange Röhre geleitet, die, mit gekochter Schwefelsäure getränkten, zerkleinerten Bimsstein enthielt.

Bei so getroffener Einrichtung konnte man 15 Stunden lang einen raschen Gasstrom durch den Apparat leiten, ohne dafs die zur Absorbtion von Kohlensäure oder Wasser bestimmten Röhren die mindeste Gewichtsänderung erlitten hätten, die auf einer noch ein Milligrm. anzeigenden Wage bemerkbar war. Wir waren demnach sicher, die leisesten Spuren von Wasser beobachten zu können, die sich auf Kosten des, der zu verbrennenden kohlenstoffhaltigen Materie angehörenden, Wasserstoffs hätte bilden können.

Es war nun noch übrig, sich zu versichern, ob die ganze Menge der gebildeten Kohlensäure ohne Verlust aufgefangen werden könne. Einige Versuche gaben uns die Ueberzeugung, dafs sie vollständig condensirt werden könnte. Verbindet man die Verbrennungsröhre mit einem mit flüssiger Kalilauge gefüllten Condensator, so wird der gröfste Theil der Kohlensäure, d. h., ohngefähr $^{99}/_{100}$ zurückgehalten. Der geringe Antheil, welcher entweicht, ist zwar am schwierigsten aufzufangen, aus dem Grunde, weil er mit einer grofsen Menge Sauerstoff gemengt ist, die seine Absorbtion verhindert. Wir überzeugten uns indessen leicht, dafs wenn man das Gas nach und nach durch fünf U förmig gebogene, 30 — 40 Centimeter lange Röhren leitet, die mit

Digitized by

durch Kalilauge befeuchteten Bimssteinstücken gefüllt sind, die letzteren drei während der ganzen Dauer des Versuchs ihr Gewicht nicht ändern. Die aus dem mit flüssigem Kali gefüllten Condensator entweichende Kohlensäure bleibt fast vollständig in der ersten Röhre; die zweite nimmt nur um einige Milligramme an Gewicht zu.

Wenn das Gas also aus der Porzellanröhre austritt, worin es zur Verbrennung des Kohlenstoffs gedient hat, so reicht es hin, es durch eine, mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthaltende, Röhre zu leiten, um alles Wasser zurückzuhalten, welches sich gebildet haben könnte.

Zur völligen Absorbtion der Kohlensäure genügt ein Condensator voll Kalilauge, zwei U förmige, mit alkalischem Bimsstein versehene Röhren und eine dritte ähnliche Röhre voll Schwefelsäure, die zur Aufnahme des Wassers bestimmt ist, das durch das Gas aus dem Kali mit fortgenommen werden konnte.

Nach so getroffener Einrichtung beschäftigten wir uns mit der Verbrennung selbst.

Zur Vermeidung von jeder Bildung von Kohlenoxyd haben wir, aufser allen schon erwähnten, noch eine Vorsichtsmafsregel ergriffen. In dem freien Theile der Porzellanröhre, welchen die Gase nach der Verbrennung des Graphits zu passiren hatten, wurden Kupferdrehspähne angebracht; nach dem Erhitzen der Röhre bis zum Rothglühen leiteten wir 16 Stunden lang Luft und hernach ebenso lang Sauerstoffgas hindurch. Nach völliger Oxydation des Kupfers schritten wir mit der Ueberzeugung zu unsern Verbrennungen, dafs die geringsten Spuren von Kohlenoxyd bei ihrem Durchgang durch diesen Schwamm von glühendem Kupferoxyd in Kohlensäure verwandelt würden. Bei der Verbrennung des Diamants gingen wir noch weiter, insofern wir die aus

Digitized by G

der Porzellanröhre austretenden Gase noch durch eine lange, mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Glasröhre leiteten.

Leitet man bei diesen Vorsichtsmafsregeln 15 — 20 Liter Sauerstoff durch die glühenden Röhren, ohne aber Diamant oder Graphit in die Porzellanröhre zu bringen, so erhält man in den Condensatoren nicht die geringste Spur von Wasser oder Kohlensäure. Es versteht sich, dafs man, nach dieser Circulation des Sauerstoffs, mit derselben Vorsicht Luft in den Apparat treten lassen mufs. Die Röhren würden, wenn sie voll Sauerstoff und die Flüssigkeiten damit gesättigt blieben, eine Gewichtszunahme erlitten haben, welche sie, nach dem Durchgang der Luft, bis zu ihrem ursprünglichen Gewicht wieder verlieren. Diese Vorsicht wurde bei allen unsern Versuchen beobachtet.

Wenn der Apparat so vorgerichtet und geprüft ist, so öffnet man eins der Enden der Porzellanröhre, schiebt das Platinschälchen mit der zu verbrennenden Substanz hinein, schliefst wieder und beginnt den Versuch. Der von uns angewandte natürliche Graphit von Ceylan verbrennt mit starkem Lichte, wenn er kaum rothglüht. Der eintretende Sauerstoff wird fast völlig in Kohlensäure verwandelt, so lange das Platinschälchen noch Graphit enthält. Der künstliche Graphit verbrennt viel schwieriger; während der ganzen Dauer des Versuchs geht ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlensäure oder blofs überschüssiger Sauerstoff durch den Apparat.

Beide Varietäten Graphit gaben übrigens dieselben Resultate; weder der eine noch der andere enthält eine bestimmbare Spur Wasserstoff. Es ereignete sich oft, dafs die zur Condensation des Wassers bestimmten Röhren ihr Gewicht nicht änderten; bisweilen nahmen sie um 1 Milligramm zu.

Was den Kohlenstoff betrifft, so wird man aus einem

Digitized by

Beispiel ersehen, wie grofs der Fehler ist, den wir zu corrigiren hatten. In einem Versuche, wo 1471 künstlicher Graphit verbrannt wurden, erhielt man 5395 Kohlensäure. Berechnet man nach Berzelius, wie viel Kohlenstoff diese Kohlensäure entspricht, so findet man 1491. Man müfste also annehmen, dafs man sich bei der Wägung des Graphits auf einer Wage, die ¼ Milligr. anzeigt, um 20 Milligr. geirrt habe. Sucht man anderseits, wie viel die 1471 Graphit nach Berzelius an Kohlensäure hätten liefern müssen, so findet man 5315, d. h., 80 Milligr. weniger, als wir erhalten haben. Es ist uns aber unmöglich, bei dieser Wägung einen Fehler zuzugeben, der mehr als 1 — 2 Milligramm beträgt.

Nach unseren Versuchen über die Verbrennung des Graphits, sowohl des natürlichen wie des künstlichen, verbinden sich 800 Th. Sauerstoff mit 300 Th. Kohlenstoff zu 1100 Kohlensäure. Diefs beträgt 8 Sauerstoff auf 3 Kohlenstoff. Wenn wir dem üblichen Gebrauche folgen wollten, so könnten wir sagen, indem wir das Mittel von 9 mit dem Graphit angestellten Versuchen nehmen, dafs das richtige Verhältnifs nicht 8 : 3, sondern 800 : 299,03 ist.

Wir haben schon erwähnt, woher es kommt, dafs man das Verhältnifs zwischen dem sich verbindenden Sauerstoff und Kohlenstoff, das wirklich wie 8 : 3 ist, mittelst Graphit doch nicht absolut genau erhält; es rührt daher, weil der Graphit sehr schwierig genau zu wägen ist. Wägt man ihn heifs, so enthält er keine Luft, die Wage wird aber durch die Luftströme, welche die Materie veranlafst, bewegt; wägt man ihn kalt, so hält er 2 oder 3 Milligr. Luft oder Feuchtigkeit zurück. Wir haben diese Schwierigkeit auf jede Art zu vermeiden gesucht, ohne völlig zum Ziele gelangt zu seyn. Da der Diamant nicht porös ist, so waren wir damit im Stande, diefs bei unseren Versuchen zu er-

Digitized by Google

reichen und wir konnten eine Sicherheit in den Resultaten erlangen, welche der Graphit nicht in demselben Grade gab. Unter fünf Verbrennungen des Diamants geben auch drei das gefundene Verhältnifs von 8000 zu 3000 für den Sauerstoff und Kohlenstoff. Die beiden anderen entfernen sich kaum davon.

Das erste Mal, als wir Diamant verbrannten, liefsen wir ihn durch eine mit unseren Versuchen nicht bekannte Person wägen; wir kannten sein Gewicht nicht. Wir hatten Diamantsplitter angewandt, ebensowohl um die Apparate zu probiren, als um einen Versuch zu machen. Nach beendigter Verbrennung fanden wir 2508 Kohlensäure und schlossen daraus, dafs das Gewicht des verbrannten Diamanten 708 Milligr. sey. Bei diesem Ausspruch war die Person, welche den Diamant gewogen hatte, aufser Fassung gebracht; sie hatte 717 Milligr. genommen. Wir erklärten sogleich, dafs sich 9 Milligr. in dem Schälchen finden würden und dieses enthielt in der That 9 Milligr. Stückchen von brasilianischem Topas. Um diese Beimengungen zu vermeiden, nahmen wir bei den anderen Versuchen immer nur grofse, von Hrn. Halphen wirklich als Diamanten erkannte Krystalle; auch ereignete sich dieser Zufall nicht mehr.

Bei unserem ersten Versuche waren wir aber überrascht von der aufserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher der Diamant verbrannte; er war um vieles verbrennlicher als der künstliche Graphit. Wir schrieben diefs der feinen Zertheilung der angewandten Splitter zu; diefs war aber irrig. Bei der Verbrennung von 4 oder 5 grofsen Krystallen geht die Bildung der Kohlensäure so rasch vor sich, dafs aller Sauerstoff in Kohlensäure übergeführt wird. Der künstliche Graphit liefs, unter gleichen Umständen, wenigstens $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs unverbunden vorbeigehen.

Diese leichte Verbrennlichkeit des Diamants hat uns

Digitized by Google

viel beschäftigt. Der künstliche Graphit, den wir damit verglichen, hatte zwar die ganze Hitze eines Hohofens ausgehalten, niemand würde aber vermuthet haben, dafs er mehr als der Diamant selbst der Verbrennung widerstehen würde.

Dieser Umstand hat, in Bezug auf die Gegenwart von Wasserstoff in dem Diamant, Zweifel hervorgerufen. Einige unserer Versuche wurden ganz besonders gegen diesen Punkt gerichtet und wir können auf die bestimmteste Weise behaupten, dafs die Quantität Wasser, welche bei der Verbrennung von 1500 Milligr. Diamant entsteht, auf einer Wage, die sehr gut 1 Milligr. anzeigt, nicht mehr bestimmbar ist. Der Diamant kann also nicht $^1/_{12000}$ Wasserstoff enthalten.

Durch Wägung des Diamants und der daraus entstehenden Kohlensäure fanden wir übrigens, dafs der Sauerstoff und der Kohlenstoff sich verbinden in den Verhältnissen von

8 : 3
80 : 30
800 : 300
8000 : 3000.

So weit bleibt man in den Grenzen des Versuchs und in einfachen Verhältnissen; eine Zahl mehr giebt aber

80000 : 30002.

Hüten wir uns jedoch, dieses verwickeltere Verhältnifs dem anderen zu substituiren, denn bei dieser Grenze können wir, sowohl bei dem Diamant wie bei der Kohlensäure selbst, für die Wägungen nicht mehr bürgen.

In Folgendem sind die Resultate unserer Versuche zusammengestellt.

Verbrennung des natürlichen Graphits.

angew. Materie.		erhalt. Kohlensäure.	Verhältniss zw. Sauerst. u. Kohlenst.		
1,000	—	3,671	— 800	:	299,5
0,998	—	3,660	— 800	:	300,5
0,994	—	3,645	— 800	:	299,9
1,216	—	4,461	— 800	:	299,8
1,471	—	5,395	— 800	:	299,9.

Verbrennung des künstlichen Graphits.

0,992	—	3,642	— 800	:	299,5
0,998	—	3,662	— 800	:	299,7
1,660	—	6,085	— 800	:	300,1
1,465	—	5,365	— 800	:	300,5
			Mittel 800	:	299,93
			Atom		74,982

Verbrennung des Diamants.

0,708	—	2,598	— 800	:	299,7
0,864	—	3,1675	— 800	:	300,0
1,219	—	4,465	— 800	:	300,4
1,232	—	4,517	— 800	:	300,0
1,375	—	5,041	— 800	:	300,0
			Mittel 800	:	300,02
			Atom		75,005.

Nimmt man bei der Wägung des Diamants und der verdichteten Kohlensäure das Gewicht der Luft, welche sie verdrängen, mit in Rechnung, so werden diese Verhältnisse nicht geändert.

Da nun offenbar der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in dem Verhältniss von 8 : 3 sich verbindet, so wäre es vielleicht am Platze, hier das von Prout ausgesprochene Gesetz zur Sprache zu bringen. Der geschickte englische Chemiker nimmt an, dafs die Verhältnisse, nach welchen die einfachen Körper sich mit einander verbinden, durch Zahlen ausge-

Digitized by Google

drückt werden, die alle Multipla des Wasserstoffs durch eine ganze Zahl sind.

So verbänden sich 1 Th. Wasserstoff mit 8 Th. Sauerstoff zu Wasser, mit 6 Th. Kohlenstoff zu Sumpfgas. Unsere Versuche stehen mit dieser Angabe vollkommen in Einklang; wir kommen darauf später zurück, wenn ausgedehntere Untersuchungen uns über die Gränzen Aufschluss gegeben haben, innerhalb welcher man davon Gebrauch machen darf.

Bei Vorlegung unserer Resultate über die Verbrennung des Kohlenstoffs hatten wir auch im Sinne unsere Untersuchungen über das specifische Gewicht der Kohlensäure mitzutheilen. Die Ursache, warum wir genöthigt sind, diese Mittheilung zu verschieben, bedarf bei denjenigen keiner Erklärung, welche die Schwierigkeiten dieser Art von Versuchen kennen; wir hoffen jedoch sie beseitigt zu haben, wie man bald sehen wird.

Wenn man nun fragt, welches das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs ist, ob man, wie dies Gay-Lussac vorgeschlagen hat, 37,5 annehmen soll oder 75, wie es Berzelius will, oder endlich 150, wie aus der specifischen Wärme der Holzkohle hervorzugehen scheint, so können wir den Chemikern nur Vermuthungen vorlegen.

Regnault hat gezeigt, dass die specifische Wärme der Kohle je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit variire, was alles Vertrauen auf die aus dieser Bestimmung abzuleitenden Schlüsse, für dieses Element wenigstens, aufhebt. Um sich zu entscheiden, bleibt also nichts übrig, als die Gesammtheit der chemischen Betrachtungen, welche man bis jetzt angestellt hat, ins Auge zu fassen. Berzelius, der mehr als einmal die Gründe zu verwerfen gesucht hat, durch welche gewisse Chemiker für die Zahl 37,5 gewonnen worden sind, hat ihnen Ursachen unterlegt, die gewiss nicht diejenigen sind, auf welche ihre Ansicht sich stützt.

Digitized by Google

Jedermann weifs, dafs Gay-Lussac seit sehr langer Zeit aus dem Grunde das Atomgewicht 37,5 angenommen hat, weil dann die Formel des Kohlenoxyds der des Wassers analog wird. Diese Analogie zwischen dem Kohlenstoff und Wasserstoff, hat sie sich verwischt oder verläugnet in dem Maafsstabe, als die Fortschritte der Wissenschaft neue Körper kennen lehrten, neue Betrachtungen herbeiführten?

Man kann behaupten, dafs diefs nicht der Fall ist, denn wenn es zwei unter sich vergleichbare Körper giebt, so sind diefs einerseits das Cyan, anderseits das Amid. Hat letzteres die Formel $H_4 N_2$, so mufs man ersteres auch durch $C_4 N_2$ ausdrücken, was so viel heifst, als dafs in dem Cyan 4 Vol. Kohlenstoffdampf 4 Vol. Wasserstoff in dem Amid ersetzen. Die Frage ist die, ob der Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Reihe stehend oder getrennt zu betrachten seyen. So lange nun durch einen directen Versuch das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht ausgemittelt ist, wird man gezwungen seyn, sich an Betrachtungen dieser Art zu halten. Mit der Entscheidung durch die Erfahrung wird jede Discussion aufhören.

Die Chemiker werden uns Dank wissen, wenn wir hier das nähere Detail unserer verschiedenen Versuche anknüpfen, mit der genauen Angabe der etwas verschiedenen Wege, welche wir bei jedem derselben eingeschlagen haben.

Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch Verbrennung des natürlichen Graphits.

Der angewandte Graphit, aus der Sammlung des Jardin du Roi, war ein Theil einer schönen Probe ceylanischen Graphits, in grofsen, äufserst reinen Schuppen. Obschon er nur Spuren von Unreinigkeiten enthielt, wurde er doch einer sehr mühevollen, aber unerläfslichen Behandlung unterworfen. Er wurde zuerst mit Aetzkali geglüht, mit Wasser

Digitized by Google

und verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und mit Salzsäure und Königswasser behandelt, welche einige Spuren Eisen aufnahmen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde er in einer Porzellanröhre wenigstens 16 — 18 Stunden lang in trocknem Chlorgas weifs geglüht. Es entwickelte sich Eisenchlorür und Chlorkiesel während der 4 ersten Stunden der Behandlung; später ging nur reines Chlorgas weg. Der so gereinigte Graphit wurde, vor dem Wägen, an der Luft geglüht, und dieses dann sogleich vorgenommen. Bei der Verbrennung brachte man ihn, in einem Platinschälchen, in die Röhre, die schon ein Gemenge von Kupferoxyd und 15 Grm. geschmolzenem, chlorsaurem Kali enthielt (Taf. I. Fig. 1.). Vor das Schälchen wurde reines Kupferoxyd gelegt und die Röhre an dem Theil mit Kupferblech umwickelt, wo das reine Oxyd und das Schälchen sich befand. Die Temperatur wurde während der 7 Stunden dauernden Sauerstoffentwickelung im lebhaften Rothglühen erhalten. Nach beendigtem Versuch hatte das Gewicht des Schälchens sich nicht geändert; die angewandte Wage zeigte noch ½ Milligramm an.

I.	1,000	Graphit gaben	
	3,636	Kohlens.	im ersten Liebig'schen Apparat
	0,018	„	im zweiten
	0,017	„	in der Kalicöhre, also
	3,671	„	im Ganzen.

Nimmt man an, dafs die Kohlensäure 27,67 Kohlenstoff enthält, so entspricht diese Quantität Kohlensäure 1015,76 Kohlenstoff, während eigentlich nur 1000 angewandt wurden. Enthält die Kohlensäure dagegen, wie schon oben erwähnt, nur 27,27 Kohlenstoff, so findet man alsdann auf 3,671 Kohlensäure 1001 Kohle, was bis auf 1 Milligr. mit der angewandten Quantität übereinstimmt. — Das aus diesem ersten Versuche abgeleitete Atomgewicht wäre 74,91.

Digitized by Google

II. Bei einem zweiten Versuche brachte man, vor den Kaliapparaten, eine Röhre (6) mit Schwefelsäure an, um die hygrometrische Wirkung des geschmolzenen Chlorcalciums, welches zuerst allein angewandt war, zu unterstützen.

0,998 Graphit gaben 3,639 Kohlensäure im ersten Liebig'schen Apparate, 0,008 im zweiten und 0,013 in der Kaliröhre; im Ganzen also 3,660 Kohlensäure.

Berechnet man die Quantität des Kohlenstoffs nach dem Atomgewicht von Berzelius, so fände man 1012,7, während nur 998 verbrannt wurden; nach dem neuen Atomgewicht dagegen findet man die Zahl 998,1. Nach diesem Versuche ist das Atomgewicht des Kohlenstoffs gleich 75,04.

III. Da der von uns angewandte Graphit nur eine Spur Kieselerde bei dem ersten Versuche und nichts Wägbares bei dem zweiten hinterlassen hatte, so betrachteten wir ihn als fast frei von fremden Materien. Eine dritte Probe zeigte jedoch, dafs hier und da eingesäete Sandkörner unseren Reinigungsversuchen vollkommen widerstanden hatten.

1,000 ceylan'scher Graphit hinterliefsen 0,006 sehr weifse, deutliche Körner von Kieselsand. Die 0,994 wirklicher Kohlenstoff gaben 3,630 Kohlensäure im ersten, 0,005 im zweiten Kaliapparat und 0,010 in der Kaliröhre; im Ganzen also 3,645.

Man erhält hieraus, nach der Annahme, dafs die Kohlensäure 27,67 pCt. Kohlenstoff enthält, für letzteren 1008,57. Dagegen findet man, wenn man 27,27 pCt. Kohlenstoff in der Kohlensäure voraussetzt, die mit dem verbrannten Kohlenstoff fast ganz gleiche Zahl 993,99. — Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wäre nach diesem Versuche 74,906.

IV. Da das zur Verbrennung des Kohlenstoffs nothwendige Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali in den Apparaten selbst entwickelt worden war und daraus, streng genommen,

Digitized by Google

irgend eine Fehlerquelle hervorgehen konnte, so wurde der auf Taf. I. Fig. 3. abgebildete Apparat zusammengesetzt.

Das Sauerstoffgas wurde über alkalischem Wasser aufgefangen und damit auch aus dem Gasometer verdrängt. Es mufste eine lange und weite Röhre passiren, die 1) mit einer starken Kalilauge befeuchteten Bimsstein enthielt; 2) Kali in Stücken; 3) mit Schwefelsäure befeuchtetes Glas. Um sich von seiner absoluten Trockenheit zu überzeugen, wurde es durch eine kleine Röhre (6), mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein geleitet, die genau gewogen werden konnte. Das Gas trat dann in eine rothglühende Porzellanröhre, in der sich der zu verbrennende Graphit befand. Vor diesem lag eine Schichte von vollkommen oxydirten Kupferdrehspänen. Das Gas durchströmte hierauf: 1) eine Röhre, die mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthielt; 2) einen grofsen Liebig'schen Apparat; 3) einen kleineren Liebig'schen Apparat; 4) eine Röhre voll alkalischem Bimsstein; 5) eine Röhre voll trocknem Kali; 6) eine Röhre mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein. — Während der ganzen Dauer der Verbrennung bildete eine Röhre mit Aetzkali den Schlufs des Apparats, um das Eintreten von Feuchtigkeit oder Kohlensäure aus der Luft zu vermeiden. Nach beendigtem Versuch wurde durch die Apparate lange Zeit reine und trockene Luft geleitet, um den freien oder aufgelösten Sauerstoff auszutreiben und durch Luft zu ersetzen.

1,216 natürlicher Graphit gaben 4,404 Kohlensäure im ersten, 0,042 im zweiten Liebig'schen Apparat, 0,015 in der Kaliröhre; im Ganzen also 4,461.

Nach dem Atomgewicht von Berzelius entspricht diese Quantität von Kohlensäure 1234,3 Kohle, nach dem neuen dagegen 1216,3, was mit der verbrannten zusammen-

Digitized by Google

fällt. — Das Atomgewicht des Kohlenstoffs hieraus würde 74,946 seyn.

V. Dieser Versuch wurde mit äufserster Sorgfalt ausgeführt.

1,472 natürlicher Graphit hinterliefsen 0,001 sandigen Rückstand. Die 1,471 wirklicher Graphit gaben 5,359 Kohlensäure im ersten, 0,016 im zweiten Apparat und 0,020 in der Kaliröhre; im Ganzen also 5,395 Kohlensäure. Diese Quantität enthielte, mit dem alten Atomgewicht berechnet, 1492,8 mit dem neuen dagegen 1471,2 Kohlenstoff, was mit der angewandten übereinstimmt.

Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch die Verbrennung des künstlichen Graphits.

Dieser Graphit wurde aus einer Eisenmasse gewonnen, die von einem mit Holzkohle gespeisten Hohofen herrührte. Sie war damit so beladen, dafs sie dadurch ein blättriges Aussehen erhielt. Das Eisen war überdiefs sehr weich. Bei Behandlung mit Salzsäure löste sich fast alles Eisen auf; der Rückstand wurde lange mit Königswasser und hernach mit starker Kalilauge gekocht. Nach dem Auswaschen behandelte man den zurückgebliebenen Graphit 15 — 16 Stunden lang in der Weifsglühhitze mit trockenem Chlorgas, wodurch sich zuerst viel Chloreisen und Chlorkiesel bildete; der Graphit hielt indessen dennoch einige Spuren von zwischengelagertem Kieselsand zurück.

Der so dargestellte Graphit bildet schöne, grofse, sehr glänzende Blättchen, die aber hier und da wie zerfressen sind. Unter der Loupe betrachtet, bemerkt man daran Löcher neben mehr oder weniger tief ausgefressenen Stellen.

I. 0,993 künstlicher Graphit hinterliefsen, nach dem Verbrennen in dem Apparate (Fig. 1. Taf. I.), 0,001 Sand; es gaben also 0,992 Kohlenstoff 3,621 Kohlensäure im ersten,

0,008 im zweiten Kaliapparat und 0,013 in der Kaliröhre; im Ganzen also 3,642 Kohlensäure.

Nimmt man an, dafs die Kohlensäure 27,67 Kohlenstoff enthält, so entspricht die erhaltene Quantität 1007,74, während nur 0,992 verbrannt wurden. Enthält die Kohlensäure dagegen 27,27 Kohle, so erhält man alsdann für den verbrannten Kohlenstoff 992,17. — Das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach diesem Versuche wäre übrigens 74,87.

II. Bei einer zweiten Verbrennung erhielt man genau dasselbe Resultat.

0,999 künstlicher Graphit hinterliefsen 0,001 Sand; 0,998 wirkliche Kohle gaben 3,646 Kohlensäure im ersten Apparat, 0,011 im zweiten und 0,005 in der Röhre; im Ganzen also 3,662. Das aus diesem Versuche abgeleitete Atomgewicht des Kohlenstoffs würde = 74,9 seyn.

III. und IV. Die vorstehenden Verbrennungen wurden mittelst chlorsaurem Kali, das in der Röhre selbst lag, ausgeführt; man wollte nun die Resultate durch 2 Verbrennungen in Sauerstoffgas bestätigen. Jedem Versuche wurden 16 Liter Sauerstoff und mehr als 12 Stunden Zeit geopfert, da die Erfahrung gelehrt hatte, dafs der künstliche Graphit weniger verbrennlich ist, als der natürliche.

III.		IV.
1,665	künstl. Graphit	„
0,005	Sand	„
1,660	reine Kohle	1,465
6,017	Kohlens. im ersten Apparat . . .	5,290
0,034	„ im zweiten Apparat . .	0,063
0,030	in der Röhre	0,000
0,004	Wasser in der Schwefelsäureröhre	0,016
6,085	Kohlensäure im Ganzen	5,369 *).

*) Bei diesem vierten Versuche würde die Kohlensäure, bei der Wägung der Apparate zusammen auf der Fortin'schen Wage,

Digitized by Google

Diese Quantität Kohlensäure gäbe, wenn man in 100 Th 27,27 Kohlenstoff annimmt, 1659,4 Kohlenstoff, d. h. die angewandte Quantität. Nach der gegenwärtig angenommenen Zahl 27,67 entspräche sie 1681,2 Kohlenstoff. — Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist nach diesem Versuch 75,02.

Wir erwähnen nur noch, dafs sich uns bei diesem Versuche die völlige Abwesenheit von Wasserstoff in dem Graphit bestätigte. Das aus der Porzellanröhre kommende Gas gab in der That während diesem langen Versuche etwas weniger als 0,002 Wasser an eine schwefelsäurehaltige Bimssteinröhre ab, die man defshalb vorgelegt hatte. Es folgt daraus, dafs die 1,660 angewandter Graphit nicht mehr als 0,0002 Wasserstoff, also 1 Wasserstoff auf 10,000 Kohlenstoff, enthalten können, was nicht anders als von dem Versuch abhängig betrachtet werden kann, da die Röhre geöffnet werden mufste, um den Graphit hineinzubringen, wobei leicht 2 Milligramm Feuchtigkeit eindringen konnten.

Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch Verbrennung des Diamants.

Alle Verbrennungen des Diamants wurden in der Porzellanröhre mittelst eines, auf oben angegebene Weise gereinigten Sauerstoffgas-Stromes ausgeführt. Die einzige, angebrachte Aenderung besteht darin, dafs man bei der ersteren 2 Liebig'sche Apparate (Fig. 3. Taf. I.) nahm, während bei den letzteren der zweite Apparat, als unnöthig, weggelassen wurde, namentlich auch um so viel als möglich den leeren Raum der Apparate zu vermeiden, der immer einige Unsicherheit herbeiführt, da die darin enthaltene Luft eine Temperatur besitzt, die niemals genau auszumitteln ist (Fig. 1. Taf. II.).

nur 5,365 betragen haben. Wir haben von diesen beiden Zahlen, deren Verschiedenheit von irgend einem Fehler im Ablesen herrührt, letztere genommen, da sie unserer Ansicht am wenigsten günstig ist.

Digitized by Google

I. 0,717 Diamantsplitter gaben 0,000 Rückstand; 0,708 wirklich verbrannter Diamant gaben im ersten Liebig'schen Apparate 2,532, im zweiten 0,017, in der Kaliröhre 0,042 Kohlensäure und in der zweiten Röhre, die Schwefelsäure enthielt, 0,007 Wasser. Im Ganzen also 2,958 Kohlensäure.

Diese Quantität entspricht nach dem neuen Atomgewicht 708,4 Kohle.

II. 0,886 natürliche Diamanten, in dicken, rohen Körnern (der Zahl nach 18) wogen nach langem Kochen mit Königswasser und schwachem Glühen 0,865 und hinterliefsen 0,001 röthliche Asche. Die 0,864 wirklicher Kohle gaben 3,127 Kohlensäure im ersten, 0,0145 Kohlensäure im zweiten Liebig'schen Apparate, 0,021 Kohlensäure in der Kaliröhre und 0,005 Wasser in der Schwefelsäureröhre; im Ganzen also 3,1675 Kohlensäure.

Diese Quantität entspricht nach Berzelius 826,4 Kohlenstoff, mit dem neuen Atomgewicht 863,86.

III. 1,221 natürlicher Diamant, in 6 grofsen Krystallen, verloren durch langes Kochen in Königswasser und schwaches Glühen nichts an Gewicht und hinterliefsen nach der Verbrennung 0,002 Asche.

1,219 wirklicher Kohlenstoff gaben 4,407 Kohlensäure im ersten, 0,021 im zweiten Liebig'schen Apparat, 0,007 Kohlensäure in der Kaliröhre und 0,007 Wasser in der Röhre mit Schwefelsäure; im Ganzen also 4,465 Kohlensäure.

Diese Quantität entspricht nach dem neuen Atomgewicht 1217,7 und nach dem alten 1235,7 Kohlenstoff. Wir erwähnen jedoch, dafs diese erhaltene Quantität der Kohlensäure etwas gering ist.

IV. 1,233 in Königswasser gekochter und hernach schwach geglühter Diamanten (es waren 2 grofse natürliche und 3 geschliffene etwas gefärbte) hinterliefsen 0,001 röthlicher Asche.

Digitized by Google

1,232 wirklicher Kohlenstoff gaben 4,517 Kohlensäure im Ganzen (auf der Fortin'schen Wage durch doppelte Wägung auf ein Mal bestimmt) und 0,001 von den Kaliröhren condensirtes Wasser, was vom Wasserstoff des Diamants herrührte.

Da bei diesem Versuche die Wägungen so sehr als möglich vereinfacht wurden, so erwähnen wir, dafs

	Kohlenstoff
4,519 Kohlensäure entsprechen, nach Berzelius	1250,0
oder nach uns, ...	1232,0
Wirklich verbrannt wurden	1232,0

Oder auch:	Kohlensäure
1,232 Kohlenstoff müfsten, nach Berzelius, geben	4,454
„ „ „ nach uns geben .	4,517
Wirklich erhalten wurden	4,517

V. 1,377 natürliche Diamanten in kleinen Körnern nach dem Kochen mit Königswasser und schwachem Glühen gewogen, gaben 0,002 Asche. — 1,375 wirklicher Kohlenstoff gaben 0,001 Wasser und 5,042 Kohlensäure bei der Gesammtwägung auf der Fortin'schen Wage; bei einer neuen Wägung auf dieselbe Art 5,041. Es hatten aufgenommen, der grofse Liebig'sche Apparat 4,939 Kohlensäure, die grofse U förmige Kaliröhre 0,076 Kohlensäure und die saure Bimssteinröhre 0,027 Wasser. Im Ganzen also 5,042 Kohlensäure.

Nimmt man 5,042 für die erhaltene Kohlensäure an, so findet man mit dem neuen Atomgewicht für den verbrannten Kohlenstoff 1375,09; wirklich verbrannt wurden 1375.

Geht man von 5041 aus, so würde man 1374,83 haben, was ebenfalls kaum von der wahren Zahl verschieden ist.

Man sieht, dafs wir, in dem Maafse als wir unsere Versuche wiederholten, uns mehr und mehr vor allen Fehlerquellen zu hüten suchten; nicht mehr um das Berzelius-

Digitized by Google

sche Atomgewicht zu verificiren, das entschieden falsch war, sondern um bei der Ausmittelung des neuen Atomgewichts den höchsten Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Wir wurden so dahingeführt, den Einfluss einer, selbst bei den schärfsten chemischen Untersuchungen immer vernachlässigten Fehlerquelle zu besprechen, der in gewissen Fällen bei den Atomgewichten, wie wir noch zeigen werden, eine bedeutende Correction herbeiführen kann. Hier war er zu vernachlässigen, aber a priori hatte man keinen Beweis dafür.

1 Gramm Diamant verdrängt 0,3 C. C. Luft = 0,4 Milligramm. Es folgt hieraus, dass 1 Gramm Diamant, in der Luft gewogen, eigentlich 1,0004 wägt.

Anderseits sind aus 59,361 Kalilauge von 1,4691 spec. Gewicht, die zur Absorbtion der reinen Kohlensäure genommen wurden, 65,408 geworden, indem sie ein specifisches Gewicht von 1,5831 erhielt.

Reducirt man diese Gewichte auf den leeren Raum, so findet man dass:

Cub. C.

59,361 = 59,411, deren spec. Gew. 1,4691 das Vol. 40,44 giebt.
65,408 = 65,458, „ „ „ 1,583 „ „ 41,35 „

Zieht man die ersten Zahlen von den zweiten ab, so hat man 6,047 als Gewicht der Kohlensäure und 0,91 C. C. als ihr Volum.

Aus diesem Versuch, der bei einigen genauen organischen Analysen von Nutzen seyn wird, geht hervor, dass 1. Gramm von dem Kali verdichtete Kohlensäure darin ein Volum von 0,15 C. C. einnimmt. Da 1 Gramm Diamant 3,666 Kohlensäure liefert, so muss diese also ein Volum von 0,55 C. C. Luft einnehmen, welche 0,7 Milligramm wiegen.

Man ersieht hieraus, dass die Correctionen für die durch den Diamant und die Kohlensäure verdrängte Luft

innerhalb den Fehlergränzen der Wägungen liegen. Man hätte zehnmal mehr Diamant verbrennen müssen, wenn unsere Wagen mit Sicherheit diese geringen Quantitäten noch anzeigen sollten.

Bei der organischen Analyse eines Körpers, der eben so leicht oder leichter als Wasser ist, ist aber diese Correction unerläfslich. Um sich davon zu überzeugen, wird es genügen, mit allen unten beschriebenen Vorsichtsmafsregeln die Analyse irgend eines fetten Körpers z. B., mit absolut reiner Substanz auszuführen.

Verfahren der organischen Analyse.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die durch die Substitutionstheorie angegebenen Formeln der Kohlenwasserstoffe beibehalten werden müssen; es ergiebt sich aber auch nothwendig daraus, dafs ihre Analysen falsch waren, wenn sie mit diesen nämlichen Formeln übereinstimmten.

Da Berzelius angenommen hat, dafs die Kohlensäure mehr Kohlenstoff enthält, als diefs eigentlich der Fall ist, so würde man in den meisten Fällen die wahre Formel der Körper verfehlt haben, wenn man bei der Analyse nicht den Kohlenstoff verloren hätte, den man durch die Rechnung zu viel fand.

Dieser Verlust an Kohlenstoff fand auf 4 verschiedene Arten statt und es wäre selbst auffallend, dafs man sie nicht bemerkt hätte, wenn die erwähnte Compensation nicht die Augen der Chemiker hierüber geschlossen hätte.

Bei einer organischen Analyse verbrennt man die Materie mit Kupferoxyd. Das gebildete Wasser wird mittelst Chlorcalcium, und die Kohlensäure mittelst einer wässerigen Auflösung von Kali aufgefangen; man zieht dann etwas Luft durch die Röhren, um alles Wasser und alle Kohlensäure in ihre respectiven Condensatoren zu treiben.

Digitized by Google

Man verliert bei diesem Verfahren Kohlenstoff:

1) weil sich davon, so sorgfältig man auch verfahren mag, hier und da in den Röhren absetzt, der aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennt;

2) weil das reducirte Kupfer sich theilweise in Kohlenkupfer verwandelt.

3) weil das flüssige Kali einen Theil der Kohlensäure entweichen läfst;

4) weil die durch den Apparat gezogene Luft Wasser mit fortnimmt und so sein Gewicht vermindert.

Daher kommt es, dafs der Irrthum über die Zusammensetzung der Kohlensäure so lange unbemerkt geblieben ist. Man verlor auf der einen Seite das, was man auf der andern hinzufügte, und die Analysen schienen ausgezeichnet zu seyn, gerade dann, wenn sie eigentlich sehr unrichtig waren.

Wenn die organische Analyse zu der ganzen Genauigkeit sich erheben soll, welche die damit auszuführenden Untersuchungen erfordern, so müssen die Methoden bedeutend geändert werden. Wir sind bei Anwendung des folgenden Verfahrens zu genauen und immer constanten Zahlen gelangt.

1) Wir verdreifachen wenigstens die gewöhnlich angewandte Quantität der Materie;

2) Nach beendigter Analyse leiten wir durch die Röhre eine grofse Menge Sauerstoff, um alle abgesetzte Kohle zu verbrennen und alles Kupfer wieder zu oxydiren, wodurch das Kohlenkupfer entfernt wird.

3) Zur Aufsammlung des Wassers wenden wir eine Chlorcalciumröhre und aufserdem eine Röhre mit Bimstein, der mit Schwefelsäure getränkt ist, an.

4) Zur Absorbtion der Kohlensäure bedienen wir uns eines Apparats mit flüssigem Kali, neben einer Röhre, die

Digitized by

einerseits alkalischen Bimsstein, anderseits trockenes Kali enthält; das trockne Kali hält das Wasser auf, womit das Gas sich beladen haben könnte.

Es versteht sich, dafs nach der Entwickelung des Sauerstoffs trockene und reine Luft durch den Apparat getrieben wird, um den Sauerstoff zu entfernen, der das Gewicht der Röhren vermehren würde.

Macht man nach diesem Verfahren, das von einer absoluten Genauigkeit ist, die Analyse einer und derselben Materie, so erhält man immer dieselben Zahlen, mit so geringen Differenzen, dafs man sicher niemals eine gleiche Genauigkeit erreicht hat.

Einige Beispiele werden überdiefs zeigen, wie bedeutend die bei den älteren Analysen begangenen Fehler sind.

In dem Naphtalin fand man 94 Kohlenstoff, wir fanden 95,5;

Das Benzin, das 92,8 Kohlenstoff geliefert hatte, gab uns 93,5;

Der Camphor, der 79,2 enthielt, gab uns 80,2;

Die Benzoësäure, worin man 69,2 gefunden hat, gab uns 69,98; und so fort bei allen ganz reinen Körpern, welche wir analysirt haben.

Führt man mit Genauigkeit die Analyse irgend einer organischen Verbindung aus, so fände man also zwischen der Rechnung und der Analyse eine völlige Nichtübereinstimmung, wenn man die von Berzelius angenommene Zusammensetzung der Kohlensäure für richtig hielte. Diese Nichtübereinstimmung hört auf, so wie man die oben für die Zusammensetzung der Kohlensäure gegebenen Resultate in Anwendung zieht.

Die Wasserstoffbestimmung erlangt ferner, nach der von uns oben beschriebenen Methode der Analyse eine so aufserordentliche Schärfe, dafs man fast immer die Zahl als ab-

Digitized by Google

solut genau betrachten kann, wie man dies aus folgenden Beispielen ersehen wird.

Analysen des Naphtalins.

In eine 1 Meter lange, stark erhitzte und durch einen Strom trockener Luft wieder abgekühlte Glasröhre brachten wir nach und nach:

1) ein heifses Gemenge von geschmolzenem chlorsaurem Kali und stark geglühtem Kupferoxyd;

2) reines und heifses Kupferoxyd;

3) einige Stücke Naphtalin, gemengt mit reinem und lauem Kupferoxyd;

4) reines und heifses Kupferoxyd in grofser Menge.

Die Röhre wurde mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre in Verbindung gesetzt; auf diese folgten 2 Liebigschen Apparate mit einer Kalilauge von 45° Baumé; endlich kam noch eine Röhre mit pulverigem Aetzkali.

Zuerst wurde das Kupferoxyd vor und hinter dem Naphtalin erhitzt, und wenn die Röhre glühte, leitete man die Verbrennung mit der gröfsten Langsamkeit. Jeder Versuch dauerte nicht weniger als 6 und bisweilen 8 Stunden. Wenn alles Naphtalin verbrannt schien, so entwickelte man nach und nach, jedoch ohne Unterbrechung, Sauerstoffgas, bis das durch die Oxydation des Kupfers veranlafste Glühen völlig verschwunden war. Bei diesem Zeitpunkt gelangt das Sauerstoffgas, das bis jetzt in der Verbrennungsröhre völlig absorbirt wurde, in die Kaliapparate und giebt die Kohlensäure ab, die es mit fortgerissen hat. Die Entwickelung des Sauerstoffgases wird fortgesetzt bis 1000 oder 1500 Cub. Cent. durchgegangen sind, die zur völligen Austreibung der Kohlensäure hinreichend sind. Man hat alsdann nur noch das Chlorcalciumrohr, die Liebig'schen Apparate und die Kaliröhre zu wiegen.

Digitized by Google

Bei einigen Versuchen haben wir nach der Chlorcalciumröhre noch eine Röhre mit Bimsstein, der vorher mit concentrirter und, zur Entfernung von jeder Spur schwefliger Säure, kurz vorher gekochter Schwefelsäure getränkt war, angebracht. Man wiegt sie zusammen oder getrennt. Diese Vorsicht ist sehr zweckmäfsig, obschon man keinen sehr grofsen Fehler begeht, wenn man sie vernachlässigt.

Da es wahrscheinlich ist, dafs dieses Verfahren der Analyse oder jedes andere analoge häufig in Anwendung gebracht wird, so erwähnen wir noch, dafs es ganz unerläfslich ist, 1 oder 2 Grm. Materie zu nehmen, wenn man glaubwürdige Resultate erhalten will.

Durch alle diese Vorsichtsmafsregeln hat die organische Analyse diese aufserordentliche Einfachheit, diese Leichtigkeit in der Ausführung verloren, welche uns alle verführt hat. Die Praktiker werden aber bald den ganzen Vortheil eines Verfahrens einsehen, welches seine Unannehmlichkeiten durch eine Genauigkeit und eine Schärfe ersetzt, die bei den älteren Methoden nicht zu erreichen war, wenn man sich nicht gerade mit sehr leicht verbrennlichen Materien beschäftigte, ein Umstand, der immer seltener wird.

I. Die Resultate unserer ersten Analyse sind:

0,500 Naphtalin aus Harz gaben 0,281 Wasser im Chlorcalciumrohr, 1,716 Kohlensäure im ersten Liebig'schen Apparat, 0,006 im zweiten und 0,002 in der Kalkröhre; im Ganzen also 1,724 Kohlensäure.

Nimmt man mit Berzelius an, dafs die Kohlensäure 27,67 Kohlenstoff enthält, so erhält man für die Zusammensetzung der 0,500 verbrannten Naphtalin's folgendes Resultat:

		in 100 Th.
Wasserstoff	0,03119	— 6,24
Kohlenstoff	0,47703	— 95,40
	0,50822	— 101,64.

Kein auch noch so wenig in der Handhabung der organischen Analyse geübter Chemiker wird glauben können, dafs wir uns in der Art geirrt hätten, dafs 0,500 Materie 0,508 Kohlenstoff oder Wasserstoff lieferten.

Wenn man dagegen annimmt, dafs die Kohlensäure nur 27,27 Kohlenstoff enthält, so findet man für die Verbrennung von 0,500 Naphtalin folgende Resultate:

Wasserstoff	0,03119	—	6,24
Kohlenstoff	0,47013	—	94,02
	0,50132	—	100,26.

So berechnet giebt diese Analyse Zahlen, die sich, wie man sieht, dem Gewicht der angewandten Materie schon sehr nähern. Es bleibt indessen noch ein Gewichtsüberschufs, der uns überraschte und der von der hohen Temperatur abzuhängen schien, die das Gas beibehielt, nachdem es die Chlorcalciumröhre passirt hatte. Es schien uns sehr wahrscheinlich, dafs ein Theil des der Condensation entgangenen Wassers in den Kaliapparat übergehe und daselbst als Kohlensäure gewogen werde.

Zur Vermeidung dieses Fehlers wurde die Chlorcalciumröhre durch Umgeben mit feuchtem Papier kalt erhalten.

II. 0,713 Naphtalin gaben 0,406 Wasser und 2,442 Kohlensäure im ersten, 0,006 im zweiten Kaliapparate und 0,005 in der Kaliröhre. Im Ganzen also 2,453 Kohlensäure.

Berechnet man hiernach mit dem Atomgewicht von Berzelius, so findet man:

			in 100 Theilen.
Wasserstoff . .	0,04506	—	6,3
Kohlenstoff . .	0,67874	—	95,2
	0,72380	—	101,5.

In der Voraussetzung, dafs die Kohlensäure 27,27 pCt. Kohlenstoff enthält, findet man jedoch:

Digitized by Google

			in 100 Theilen.
Wasserstoff	0,04506	—	6,3
Kohlenstoff	0,66893	—	93,8
	0,71399	—	100,1.

III. Bei einer dritten Analyse fand man folgende Zahlen:

0,736 Naphtalin gaben 0,417 Wasser; 2,524 Kohlensäure im ersten, 0,006 im zweiten Liebig'schen Apparat und 0,007 in der Kaliröhre; im Ganzen also 2,537 Kohlensäure.

Nach dem Atomgewicht von Berzelius erhält man:

Wasserstoff	0,04628	—	6,29
Kohlenstoff	0,70199	—	95,38
	0,74827	—	101,67.

Mit 27,27 pCt. Kohlenstoff dagegen berechnet sich:

			in 100 Theilen.
Wasserstoff . . .	0,04628	—	6,29
Kohlenstoff . . .	0,69183	—	93,86
	0,73811	—	100,15.

IV. Ein vierter Versuch gab nachstehende Resultate:

0,700 Naphtalin gaben 0,398 Wasser; 2,399 Kohlensäure im ersten, 0,006 im zweiten Liebigschen Apparat und 0,004 in der Kaliröhre; im Ganzen also 2,409 Kohlensäure.

Nach dem Atomgewicht von Berzelius giebt dies:

			in 100 Theilen.
Wasserstoff . . .	0,04418	—	6,31
Kohlenstoff . . .	0,66647	—	95,22
	0,71065	—	101,53.

Geht man von der obigen Zusammensetzung der Kohlensäure aus, so erhält man:

			in 100 Theilen.
Wasserstoff . . .	0,04418	—	6,31
Kohlenstoff . . .	0,65693	—	93,84
	0,70111	—	100,15.

Es ist durch die vier vorhergehenden Versuche unwi-

Digitized by Google

derlegtich dargethan, dafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht 38,20 seyn kann, wie es Berzelius früher annahm, noch 38,22, wie er es jetzt annimmt. Die Zahl 37,5 stimmt am besten mit unseren Versuchen überein, wie man diefs aus der folgenden Tabelle leicht ersieht, welche das rohe Resultat der Analyse in der Voraussetzung giebt, dafs bei jedem Versuch 1000 Th. Naphtalin verbrannt wurden, und dafs das Atom des Kohlenstoffs 37,5 wiegt.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	1504,3	1500,3	1501,7	1501,4
Wasserstoff	99,8	101,1	100,6	100,9
Naphtalin	1604,1	1601,4	1602,3	1602,3.

Berechnet man nun die Zusammensetzung des Naphtalins nach diesem Atomgewicht und nach der allgemein angenommenen Formel C_{40} H_{16}, so erhält man:

		Mittel d. Analysen.
40 At. Kohlenstoff . . .	1500	1501,9
16 „ Wasserstoff . . .	100	100,6
	1600	1602,5.

Selbst wenn man den ersten Versuch noch als gut beibehält, obschon er mit einem Fehler behaftet ist, der vermieden hätte werden können, so stimmen der Versuch und die Rechnung auf $\frac{1}{600}$ überein. Zieht man die durch das Naphtalin und die Kohlensäure bei ihrer Wägung verdrängte Luft noch in Rechnung, so wird die Uebereinstimmung vollkommen seyn.

Nimmt man an, dafs das Atom des Kohlenstoffs 38,26 wiege und setzt man voraus, dafs 1630 Th. Naphtalin verbrannt worden seyen, so würde man durch den Versuch folgende Zahlen gefunden haben:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	1555,0	1551,7	1554,7	1552,1
Wasserstoff	101,7	102,7	102,5	102,8
Naphtalin	1656,7	1654,4	1657,2	1654,9.

Digitized by Google

Die Rechnung würde gegeben haben:

		Mittel d. Analysen.
40 At. Kohlenstoff . . .	1530 —	1553,4
16 „ Wasserstoff . . .	100 —	102,4
	1630 —	1655,8.

Die bedeutende Differenz in der Rechnung und den Analysen, die constanten Resultate dieser letzteren zeigen bis zur Evidenz, dafs das angenommene Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht beibehalten werden kann und dafs es 37,5 seyn mufs.

Durch eine Aenderung der Formel des Naphtalins würde nichts gewonnen seyn, was überdiefs kaum zulässig erscheint, wenn man alle aus diesem Körper abgeleitete Verbindungen in Betracht zieht und der Theorie einiges Vertrauen schenkt, durch welche sie unter sich verknüpft sind.

Um aber jede Schwierigkeit zu umgehen, haben wir Körper von gewisser Constitution der nämlichen Prüfung unterworfen.

Wir bleiben nichts destoweniger überzeugt, dafs wenn auch die Analysen der Naphtalinverbindungen im Allgemeinen fehlerhaft sind, die daraus von Laurent mit Zugrundelegung der Substitutionstheorie abgeleiteten Formeln dennoch allgemein richtig sind, da eine Compensation der Fehler stattgefunden hat. Wenn bei der Analyse Kohlenstoff verloren wurde, so wurde der gefundene durch die Rechnung höher bestimmt.

Es ist jedoch ganz klar, und man wird es nur zu sehr zu beklagen haben, dafs diese Analysen, die so viele Arbeit gekostet haben, von Neuem gemacht werden müssen, ebenso wie die von allen analogen Körpern, bevor die daraus abgeleiteten Formeln in der Wissenschaft einen bestimmten und unwiderruflichen Platz einnehmen.

Digitized by Google

Analyse des Benzin's.

Wir erwähnen hier noch die Analyse des Benzins, um zu zeigen, zu welchen Vorsichtsmafsregeln man greifen mufs, wenn man eine wahrhaft genaue organische Analyse machen will. Wir brachten das in einer offenen Kugel enthaltene Benzin in die Röhre und leiteten den Versuch sorgfältig und langsam, denn er dauerte fast 8 Stunden. Auf diese Art wurde von 0,899 Benzin 0,619 Wasser und 3,017 Kohlensäure gefunden.

Dieſs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	92,86
Wasserstoff	7,64
	100,50.

Diese Analyse würde schon einen Ueberschufs gegeben haben und nichts destoweniger roch das gebildete Wasser stark nach Benzin. Der Versuch wurde mit einer vollen und geschlossenen Kugel wiederholt. Man konnte so den Theil der Röhre, der das reine Kupferoxyd enthielt, stark erhitzen, bevor die Dämpfe des Benzins dahin gelangten; das Wasser und die Gase waren geruch- und geschmacklos. Die Operation dauerte fast 7 Stunden.

1,171 Benzin gaben 0,821 Wasser und 3,024 Kohlensäure im ersten, 0,023 im zweiten Liebig'schen Apparat und 0,011 in der Kaliröhre; im Ganzen also 3,058 Kohlensäure. Dieſs giebt:

	mit dem alten Atom.		mit dem neuen.
Kohlenstoff	93,53	—	92,2
Wasserstoff	7,70	—	7,7
	101,23	—	99,9.

Nach dem neuen Atomgewicht berechnet wäre die Zusammensetzung des Benzins:

Digitized by Google

Kohlenstoff	900	—	92,3
Wasserstoff	75	—	7,7
	975	—	100,0,

was mit der Analyse selbst völlig übereinstimmt.

Die Vorsicht, welche wir bei dieser Analyse anwenden mufsten, wird sehr wahrscheinlich bei allen etwas flüchtigen Flüssigkeiten unerläfslich seyn.

Analyse des Camphors.

Unter den durch einen von uns publicirten Analysen des Camphors gab eine davon 80 pCt. Kohlenstoff, während die Formel nur 79,2 pCt. von diesem Element verlangt. Die folgenden Versuche werden zeigen, dafs diese Analyse allein richtig war.

I. 1,011 Camphor gaben 0,959 Wasser und 2,922 Kohlensäure im ersten, 0,004 im zweiten Kaliapparat und 0,005 in der Kaliröhre; im Ganzen also 2,931 Kohlensäure. Nach dem alten Atomgewicht erhält man hieraus folgende Zahlen:

	durch d. Analyse.			durch die Rechnung.		
Kohlenstoff	80,21	—	C_{40}	1530	—	79,27
Wasserstoff	10,52	—	H_{32}	200	—	10,36
Sauerstoff	9,27	—	O_2	200	—	10,37
	100,00			1930	—	100,00.

Berechnet man dieselbe Analyse mit dem Atomgewicht 37,5, so findet man dagegen:

	durch d. Analyse			durch die Rechnung.		
Kohlenstoff	79,05	—	C_{40}	1500	—	78,95
Wasserstoff	10,52	—	H_{32}	200	—	10,52
Sauerstoff	10,43	—	O_2	200	—	10,53
	100,00			1900	—	100,00.

II. Ein zweiter, genau wie der erste, ausgeführte Versuch gab die Zahlen: 1,007 Camphor gaben 0,956 Wasser und 2,913 Kohlensäure im ersten, 0,002 im zweiten Kali-

apparat und 0,004 in der Kaliröhre, im Ganzen also 2,918 Kohlensäure.

Mit dem alten Atomgewicht erhält man:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	80,17	—	79,27
Wasserstoff	10,57	—	10,36
Sauerstoff	9,26	—	10,37
	100,00	—	100,00.

Mit dem neuen Atomgewicht findet man dagegen:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	79,02	—	78,95
Wasserstoff	10,57	—	10,52
Sauerstoff	10,41	—	10,53
	100,00	—	100,00.

Um jede Schwierigkeit zu heben, wurde noch eine dritte Analyse des Camphors ausgeführt, jedoch mit der Sorgfalt, dafs eine Röhre mit Asbest, der mit Schwefelsäure befeuchtet war, zwischen die Chlorcalciumröhre und den ersten Kaliapparat gelegt wurde.

III. 1,006 Camphor gaben 0,960 Wasser in der Chlorcalciumröhre und 0,004 in der Schwefelsäureröhre, im Ganzen also 0,964 Wasser; ferner. 2,900 Kohlensäure im ersten, 0,006 im zweiten Kaliapparat und 0,005 in der Kaliröhre; im Ganzen 2,911 Kohlensäure.

Hieraus erhält man mit dem alten Atomgewicht:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung
Kohlenstoff	80,06	—	79,27
Wasserstoff	10,65	—	10,36
Sauerstoff	9,29	—	10,37
	100,00	—	100,00.

Mit dem neuen Atomgewicht erhält man dagegen:

Digitized by Google

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	78,91	—	78,95
Wasserstoff	10,65	—	10,52
Sauerstoff	10,44	—	10,53
	100,00	—	100,00.

Analyse der Benzoësäure.

Die Benzoësäure ist der Gegenstand so vieler und so schöner Untersuchungen gewesen, dafs niemand an eine Aenderung ihrer Formel dachte. Das Verhältnifs an Kohlenstoff, welches sie enthält, konnte aber auf eine unzureichende Art ausgemittelt seyn; ihr Atomgewicht konnte selbst etwas zu hoch bestimmt seyn.

Diese Fehler sind leicht einzusehen, denn wenn man durch eine unvollkommene Verbrennung Kohlenstoff verliert und den, durch eine auf ein falsches Atomgewicht gestützte Rechnung erhaltenen, zu hoch annimmt, so compensiren sich beide Fehler oder können sich compensiren. Dieſs mufste bei den, in ihren Resultaten sonst so glücklichen, Analysen von Wöhler und Liebig stattgefunden haben.

Hinsichtlich des Atomgewichts der Benzoëäure ist es leicht darzuthun, dafs die aus den Analysen dieser beiden berühmten Chemiker abgeleitete Zahl besser mit dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs übereinstimmt, als mit dem alten, vorbehaltlich jeder Beschränkung hinsichtlich des wahren Werthes des Atomgewichts der Körper, die zu seiner Bestimmung gedient haben.

Liebig und Wöhler machten drei Analysen der Benzoësäure und erhielten folgende Zahlen:

Kohlenstoff . . .	69,155	—	68,970	—	68,902
Wasserstoff . . .	5,050	—	„	—	5,000
Sauerstoff . . .	25,795	—	„	—	26,098
	100,000	—		—	100,000.

Digitized by Google

Zu unseren Analysen wurde eine Benzoësäure angewandt, die durch Sublimation aus Benzoë gewonnen war. Um von ihrer Reinheit gewiss zu seyn, wurde sie in benzoësaures Kali umgewandelt und dieses zur Entfernung von jeder Spur Oel längere Zeit im Sieden erhalten. Die durch Salpetersäure gefällte Säure wurde noch drei Mal sublimirt.

I. 1,100 der gereinigten Benzoësäure gaben 0,489 Wasser und 2,772 Kohlensäure im ersten, 0,005 im zweiten Kaliapparat und 0,005 in der Kaliröhre; im Ganzen also 2,782 Kohlensäure.

Mit dem alten Atomgewicht berechnet würde diese Analyse gegeben haben:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	69,98	—	69,25
Wasserstoff	4,93	—	4,86
Sauerstoff	25,09	—	25,89
	100,00	—	100,00.

Nach dem neuen Atomgewicht giebt sie dagegen:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	68,96	—	68,86
Wasserstoff	4,93	—	4,91
Sauerstoff	26,11	—	26,23
	100,00	—	100,00.

II. Diese Analyse wurde mit dem nämlichen Produkt wiederholt:

1,106 Benzoësäure gaben 0,496 Wasser und 2,789 Kohlensäure im ersten, 0,006 im zweiten Liebig'schen Apparat und 0,002 in der Kaliröhre; im Ganzen 2,797 Kohlensäure.

Mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs gäbe diese Analyse:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	69,97	—	69,25
Wasserstoff	4,97	—	4,86
Sauerstoff	25,06	—	25,89
	100,00	—	100,00.

Digitized by Google

Nimmt man das neue an, so erhält man die übereinstimmendsten Resultate, nämlich:

	durch d. Analyse.		durch d. Rechnung.
Kohlenstoff	68,96	—	68,86
Wasserstoff	4,97	—	4,91
Sauerstoff	26,07	—	26,23
	100,00	—	100,00.

Vergleichen wir nun die beiden Atomgewichte der Benzoësäure. Setzt man C = 76,52, so erhielte man:

C_{14}	1071,28
H_{10}	62,50
O_3	300,00
	1433,78.

Setzt man dagegen C = 75,0, so erhält man:

C_{14}	1050,00
H_{10}	62,50
O_3	300,00
	1412,50.

Wenn es sich darum handelt, zu wissen, ob das Atomgewicht der Benzoësäure 1433 oder 1412 ist, so kann man dieß nur durch die Analyse des benzoësauren Silberoxyds von Wöhler und Liebig beantworten, die zu einem mittleren Resultat, nämlich zu der Zahl 1420, geführt hat. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Analyse der Zimmtsäure.

Hr. Cahours hat auf unsere Bitte einige Analysen von sehr reiner Zimmtsäure ausgeführt, die ihm folgende Resultate gegeben haben:

angewandte Säure.		Wasser.		Kohlensäure.
I. 0,900	—	0,444	—	2,402
II. 1,200	—	0,590	—	3,198.

Mit dem alten Atomgewicht geben diese Analysen:

Digitized by Google

	I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff . .	73,85	—	73,74	—	73,38
Wasserstoff . .	5,47	—	5,45	—	5,33
Sauerstoff . . .	20,68	—	20,81	—	21,29
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Mit dem neuen geben sie dagegen:

	I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff . .	72,78	—	72,67	—	72,96
Wasserstoff . .	5,47	—	5,45	—	5,40
Sauerstoff . . .	21,75	—	21,88	—	21,64
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Eine von uns selbst und von Hrn. Malaguti ausgeführte Analyse der wasserfreien Camphorsäure führen zu denselben Schlüssen.

Die Zwecke, welche zu verfolgen wir uns vorgenommen hatten, sind nun erreicht. Wir kennen die Zusammensetzung der Kohlensäure genauer, als dieſs für unsere delicatesten Untersuchungen nothwendig ist. Wir besitzen ein Verfahren, welches die organischen Analysen mit einer absoluten Genauigkeit auszuführen erlaubt.

Es ist nun noch das neue Feld, welches diese Untersuchungen unseren Studien öffnen, zu bearbeiten; wir werden dieſs mit dem ganzen Eifer, welchen die Gewiſsheit einflöſst, zu den Fortschritten der Wissenschaft beizutragen, und dennoch mit aller Zurückhaltung thun, welche die Wichtigkeit der Fragen erheischt, für die wir berufen sind, Hand anzulegen und die ohne Widerrede zu den wichtigsten in den Naturwissenschaften gehören, da sie mit der wahren Natur der sogenannten einfachen Körper in der engsten Beziehung stehen.

Zusatz von Hrn. Payen.

Hr. Payen hat an dem von uns beschriebenen Verfahren einige Modificationen angebracht, die hauptsächlich be-

Digitized by Google

zwecken, die Absorbtion schwieriger zu machen, welche bisweilen eintritt, wenn man dem reducirten Kupfer wieder Sauerstoff zuführt.

Der auf Taf. II. Fig. 2. in $^1/_{10}$ der eigentlichen Gröfse abgebildete Apparat besteht aus drei verschiedenen Theilen:

a eine Glasretorte, zur Entwickelung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kali.

b b' Verbrennungsröhre.

h Röhre zur Condensation des Wassers.

i und *j* Röhren zur Absorbtion der Kohlensäure.

Die Retorte *a* sitzt auf einem kleinen Triangel über einer ohngefähr 10 Centimeter weiten Oeffnung in der oberen Fläche eines kleinen Cylinders von Eisenblech. Dieser ist unten mit vier, einen Centimeter weiten Löchern versehen, um der Luft Zutritt zu gestatten, ferner ist eine hinreichend grofse Oeffnung für die Spirituslampe angebracht.

Die Verbrennungsröhre *b*, *b'* ist von dem gewöhnlichen bei Analysen angewandten Glas; ihr innerer Durchmesser beträgt ohngefähr $1^1/_2$, ihre Länge 90 — 95 Centimeter, wobei der 15 — 20 Centimeter lange ausgezogene Theil nicht mitbegriffen ist.

Der vordere Theil der Röhre von *f* bis *g* ist in einer Länge von 40 — 45 Centimeter mit Messingblech, das durch 2 bis 3 Windungen von Messingdraht festgehalten wird, umgeben; von *f* bis *e* legt man um die Röhre ein ohngefähr 34 Centimeter langes Band von Drahtgewebe aus Eisen, das so breit ist, dafs die Ränder noch um einige Millimeter übergreifen; es wird mittelst Messing- oder Eisendraht festgehalten.

Die Röhre *h*, welche das Wasser condensiren soll, enthält in ihrer ersten Erweiterung Asbest und 2 — 3 Stücke Chlorcalcium; in dem cylindrischen Theil etwas kleinere Stücke und in der zweiten Erweiterung fast pulverförmige

Chlorcalcium, welches durch einen Asbestpfropf vor dem Herausfallen geschützt wird.

Die erste Röhre *i* mit flüssigem Kali ist von den gewöhnlich zur Absorbtion von Kohlensäure bestimmten Röhren, der Zahl und der Anordnung der Kugeln nach, etwas verschieden: sie ist etwas gröfser und bietet mehr absorbirende Oberfläche dar, ohne dafs der Druck dadurch vermehrt ist.

Die zweite Absorbtionsröhre *j* enthält festes Kali in stufenweise kleineren Stücken, von der ersten Erweiterung an, bis zur zweiten, wo sich ein kleiner Asbestpfropf befindet.

Wenn die Retorte 3 — 4 Mal mit sehr heifsem, fast glühendem Kupferoxyd ausgespült ist, so bringt man 15 Grm. trockenes chlorsaures Kali hinein und befestigt an den Hals den ersten Cautschuck-Verband. Mit derselben Vorsicht wird nun die, vorher mit ihrer Umhüllung versehene Verbrennungsröhre gereinigt und dann nach und nach gefüllt: 1) von *c* bis *d* mit oxydirten und geglühten Kupferdrehspähnen; 2) von *d* bis *e* mit feinem, geglühtem, noch heifsem Kupferoxyd; 3) mit einer 2 — 3 Centimeter dicken Schichte von erkaltetem Oxyd; 4) mit so viel kaltem Kupferoxyd, als zu einer 10 — 12 Centimeter langen Lage nöthig ist: in diesen Raum kommt die Substanz, die man, ohne sie zu berühren, auf das in einer Messingkapsel ausgebreitete Oxyd fallen läfst und sie dann mit dem Oxyd zugleich in die Röhre bringt; 5) 8 — 10 Centimeter feines erkaltetes Oxyd, hierauf heifses, bis auf ohngefähr 10 Centimeter vom Ende ausgebreitetes Oxyd; 6) heifse, oxydirte Kupferspäne, die mit einem Eisendraht schwach zusammengedrückt werden, um das Herausfallen des feinen Oxyds zu verhindern.

Die Röhre legt man in den Ofen, befestigt daran die zweite Cautschuck-Verbindung der Retorte und schiebt in das andere Ende den Kork mit der Chlorcalciumröhre *h* ein;

Digitized by Google

letztere wird, an ihrer zweiten Erweiterung, unterstützt und mittelst zweier Cautschuckröhren mit den Röhren *i* und *j* verbunden. An den vorderen Theil *g* wird zum Schutze des Korks ein Schirm und an den hinteren Theil, von *d* bis *e*, noch mehrere andere aus Eisenblech und gebranntem Thon gestellt.

Es wird alsdann mit der gewöhnlichen Vorsicht das vor der Materie liegende Oxyd erhitzt und der hintere Theil der Röhre wird zum Glühen gebracht, ehe man noch die Materie erreicht; an dem nämlichen Ende beginnt man auch die Verbrennung, so wie die beiden Seiten des Oxyds, welches die Substanz enthält, rothglühen.

Es wird sorgfältig darauf gesehen, dafs die Entwickelung des durch die Verbrennung gebildeten Gases nur Blase auf Blase statt hat. So wie sie aufhört oder langsamer wird, wenn die ganze Röhre mit Kohlen bedeckt ist, fängt man an, die Retorte zu erhitzen, indem man die Lampe zuerst unter den Rand der oberen Platte setzt, um die Luft nach und nach auszudehnen. Man nähert die Flamme stufenweise der Retorte, indem man sich nach den in das flüssige Kali eintretenden Blasen richtet; endlich setzt man sie ganz unter die Retorte. Es tritt zuerst Schmelzung, dann die Zersetzung des chlorsauren Kali's ein und man regulirt den Gasstrom durch Entfernen oder Nähern der Lampe oder durch Oeffnen und Schliefsen der Thüre im Cylinder.

Die Entwickelung hört wie gewöhnlich auf, da, wenn die Spuren von Kohle verbrannt sind, fast aller Sauerstoff an das reducirte Kupfer tritt. Diese letztere Verbrennung läfst sich leicht verfolgen, wenn man den durch das Metallnetz dringenden Schein beobachtet; nach der Oxydation des Kupfers erkennt man an dem Kaliapparate, wie die Entwickelung zu leiten ist.

Digitized by Google

Man kann sich die Ueberwachung dieser Gasentwickelung sehr erleichtern, wenn man die Verbrennungsröhre bei *d*, *e* in einen rechten Winkel biegt. Diese Krümmung ändert in der Füllungsweise der Röhre nichts, sie bringt aber dem Auge und der Hand des Experimentators die Retorte und den Kaliapparat, der bei der Gasentwickelung als Führer dient, näher.

Die Vortheile dieser Aenderungen bestehen in Folgendem:

1) Es können alle gewöhnlichen Röhren von *grünem Glase*, sogenannte *Analysenröhren*, genommen werden.

2) Das Metallnetz schützt das erweichte Glas und läßt sehr deutlich das Fortschreiten der Oxydation des Kupfers wahrnehmen.

3) Die Sauerstoffentwickelung ist sehr leicht zu reguliren und man vermeidet das Verstopfen, Aufblasen und die Absorbtionen, welche durch das Schmelzen und Aufblähen des chlorsauren Kali's veranlaßt werden, wenn man es in der Röhre mit Kupferoxyd mengt.

4) Man umgeht die Unannehmlichkeiten, welche der Dampf von flüchtigen Chlorverbindungen veranlaßt, der sich bisweilen bis an den Kork und in die Chlorcalciumröhre begiebt.

5) Endlich verhindern die metallischen Umhüllungen, indem sie die oft ungleiche Hitze der Kohle besser um die Röhre vertheilen, an gewissen Punkten das Ueberschreiten der Kirschrothglühhitze und also das Aufblähen und den Bruch der Röhre.

Nach diesem Verfahren hat Hr. Payen die folgenden Analysen des reinen Cholesterins *) ausgeführt, die mit den Analysen von Chevreul vollkommen übereinstimmen.

---

*) Es schmolz bei + 131?

des Kohlenstoffs.

	I.	II.	III.
Substanz	0,638 —	0,812 —	0,517
Kohlensäure . . .	1,962 —	2,495 —	1,590
Wasser	0,682 —	0,870 —	0,552
Altes Atomgewicht.			
Kohlenstoff . .	85,00 —	85,06 —	85,09
Wasserstoff . .	11,85 —	11,89 —	11,84
Sauerstoff . .	3,06 —	3,05 —	3,07
	100,00 —	100,00 —	100,00.
Neues Atomgewicht.			
Kohlenstoff . .	83,80 —	83,79 —	83,86
Wasserstoff . .	11,85 —	11,80 —	11,84
Sauerstoff . .	4,29 —	4,32 —	4,30
	100,00 —	100,00 —	100,00.

Zusatz von Hrn. Deville.

Der auf Taf. II. Fig. 5 und 6 abgebildete Apparat ist ein tragbares Gasometer, welches bei einer Analyse mittelst Kupferoxyd den zur völligen Verbrennung der organischen Materien nöthigen Sauerstoff liefert.

Er besteht aus einer 8 — 10 Litre fassenden dreihalsigen Flasche, die als Gasreservoir dient, aus einer Trockenröhre und endlich aus einem biegsamen Rohr, durch welches das Gas aus der Flasche in die Verbrennungsröhre gelangt.

In dem mittleren Tubulus der Flasche ist eine bis auf den Boden der letzteren reichende Röhre *A* befestigt, die oben mit einem Trichter *B*, der einen Hahn *R* hat, versehen ist. Giefst man Wasser in den Trichter und öffnet den Hahn, so läuft Flüssigkeit aus, welche das Gas durch die Röhre *D* in dem zweiten Tubulus und durch den Austrocknungsapparat in die Verbrennungsröhre treibt. In dem dritten Tubulus befinden sich endlich zwei kleine Röhren, deren untere Enden bis auf den Boden der Flasche reichen

Digitized by Google

und die dazu dienen, den Apparat mit Gas zu füllen, ohne dafs man nöthig hat, die Korke wegzunehmen. Die erste Röhre *E*, die mit einer kleinen, chlorsaures Kali enthaltenden Retorte in Verbindung steht, leitet den Sauerstoff in die Flasche; die zweite, zuerst horizontal, dann vertical nach unten gekrümmte *F*, deren obere Oeffnung in dem Niveau der oberen Flaschenwand seyn mufs, dient zum Ausfliefsen der Flüssigkeit, wenn das Gas hineinströmt.

Der Austrocknungsapparat besteht aus einer U förmigen Röhre, deren erster Schenkel *G* eine andere, möglichst weite Röhre *H* enthält, die an einem Ende geschlossen und auf einem Asbestpfropf aufsitzen mufs. Die innere Röhre *C* enthält Schwefelsäure; in die Flüssigkeit taucht man die gekrümmte, aus dem zweiten Tubulus der Flasche kommende Röhre *D*. Der zweite Schenkel I und die Krümmung J sind mit geschmolzenem Kali angefüllt.

Den Schlufs des Apparats macht endlich eine biegsame Röhre *K*, deren eines Ende mit einer kleinen Glasröhre *L* verbunden ist, an die eine andere gröfsere angelöthet ist, von der Form, wie man sie bei organischen Analysen gewöhnlich zum Auffangen des Wassers benutzt. In dieser Röhre steckt ein Kork *M*, mit einem conischen Loch für das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre.

Das Spiel des Apparats bedarf, seiner Einfachheit wegen, keiner weiteren Beschreibung; es ist nur zu beobachten, 1) dafs die Spitze erst dann abgebrochen und in den Kork gesteckt werden darf, wenn die Absorbtion der Kohlensäure durch das Kali in der Kugelröhre ganz beendigt ist, wenn also der Druck im Innern der Verbrennungsröhre geringer als aufsen ist; 2) so lange die Oxydation des Kupfers vor sich geht, kann man dem Sauerstoffstrom die höchste Geschwindigkeit ertheilen, durch völliges Oeffnen des Hahns *R* in dem fortwährend mit Wasser gefüllten Trichter *F*;

3) tritt dagegen der Sauerstoff zu rasch in die Kugelröhre ein, so mäßigt man den Strom durch Schließen des Hahns bis zur geeigneten Schnelligkeit.

Es ist gut, sich eines durch etwas Aetzkali alkalisch gemachten oder auch eines ausgekochten und mit Sauerstoff gesättigten Wassers zu bedienen, das man in einer verschlossenen Flasche zu demselben Zwecke sich aufbewahrt.

(Annal. de Chim. et de Physique III. R. T. I. p. 5.)

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von *J. Liebig*.

Nach den vorstehenden Resultaten der umfassenden Arbeit der Herrn Dumas und Stas muß das Atomgewicht des Kohlenstoffs durch die Zahl 75 ausgedrückt werden; diese Zahl ist durch Verbrennung von Kohlenstoff in der Form von Diamant, von künstlichem und natürlichem Graphit und durch die Gewichtsbestimmung der gebildeten Kohlensäure ausgemittelt worden.

Der Weg, den man also zur Berichtigung des seither angenommenen Kohlenstoffatoms einschlug, ist, wie aus der Beschreibung hervorgeht, der nämliche, den man in der organischen Analyse bei der Verbrennung von kohlenstoffreichen Substanzen seither gewählt hat.

Ist nun aber, kann man fragen, gerade diese Methode geeignet, um über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs Aufschluß zu geben?

In einer großen Anzahl Verbrennungen hat sich ein

Digitized by Google

Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffs herausgestellt, welcher den Kohlenstoffgehalt der Substanz vergrößert; die Ursache dieses Fehlers kann in dem Apparate, sie kann in einer Unrichtigkeit in dem angenommenen Atomgewicht des Kohlenstoffs liegen, und um ihn aufzufinden, durfte meines Erachtens weder der nämliche Apparat noch die Methode gewählt werden, nach welcher wir organische Analysen anzustellen gewöhnt sind, eben weil, wenn ein Theil des Fehlers in der Methode lag, dieser Fehler unter allen Umständen wiederkehren mufste. Es mufste also ein anderer Weg eingeschlagen werden, einfacher und sicherer, als die Methode der organischen Analyse und unabhängig von allen den bekannten und unbekannten Ursachen, welche die damit erhaltenen Resultate unsicher machen.

Es wäre eine müfsige und zwecklose Behauptung, dafs man mit einem Apparate, welcher an Zusammengesetztheit die Lavoisier'schen übertrifft, keine Resultate erhalten könne, die in der vierten Dezimalstelle noch vollkommen genau sind, denn es läfst sich dieser Behauptung entgegnen, dafs die Möglichkeit, absolut genaue Resultate zu erhalten, von den Herren Dumas und Stafs bewiesen worden ist; in manchen ihrer Wägungen hat sich sogar der Gewichtsverlust zu erkennen gegeben, den ein Diamant erleidet, wenn er in der Luft gewogen wird. Wir wissen es alle, dafs die Herren Dumas und Stafs nicht die ersten Chemiker sind, welche organische Substanzen in Sauerstoffgas verbrannt haben, viele andere Chemiker haben sich längst der nämlichen Methode bedient und von Berzelius sind alle von ihnen gebrauchten Vorsichtsmafsregeln angegeben worden, die man nicht vernachlässigen kann, wenn man absolut genaue Resultate erhalten will. In der organischen Analyse hat man stets die Absicht die Zusammensetzung einer Substanz festzustellen. Die Analyse ist genau, wenn

Digitized by Google

sie zu einer Formel führt, welche in sich selbst den Stempel der Wahrheit trägt. Was sie zu einer richtigen Formel stempelt, ist die Uebereinstimmung der Formel mit dem Atomgewicht der Substanz, was auf einem andern Wege, als dem der organischen Analyse festgestellt werden mufs, oder es sind eine Reihe von Umsetzungen, von Zersetzungsprodukten, deren Formeln in einer nachweisbaren Beziehung zu der der Substanz stehen müssen, aus welcher sie hervorgegangen sind. Für diesen Zweck ist es völlig gleichgültig, ob die Analyse absolut genau ist, oder sich nur der absoluten Genauigkeit nähert.

Die Grundlage der organischen Analyse, oder wenn man will, die Grundlage unserer Ansichten über die Zusammensetzung eines organischen Körpers giebt uns demnach die Bestimmung seines Atomgewichts und des Atomgewichts seiner bekannten Zersetzungs- und Umsetzungsprodukte. Die in der Analyse erhaltenen Zahlen sind feste Anhaltpunkte zur Rechnung; wir bekommen in manchen Fällen etwas mehr, in manchen etwas weniger Kohlenstoff; allein diefs hindert uns nicht, die wahre Formel zu finden, wenn uns das Atomgewicht der Substanz bekannt ist.

Unsere gewöhnliche Analysirmethode gab uns in den Analysen von Kohlenwasserstoff-Verbindungen etwas mehr Kohlenstoff, als wir der Rechnung nach daraus hätten erhalten müssen, der Apparat war also offenbar vollkommner, als alle die Wege, die man zur Festsetzung des Atomgewichts des Kohlenstoffs eingeschlagen hatte; allein auf keine unserer Untersuchungen hat diefs den mindesten Einfluss ausgeübt. Die Kenntnifs des wahren Atomgewichts des Kohlenstoffs ist unstreitig wichtig und nützlich, allein der bisherige Fehler in seiner Atomzahl war uns in keiner Weise nachtheilig. Man darf nur um sich blicken,

Digitized by Google

um sich zu überzeugen, wie wenig Einfluss das frühere, sagen wir unrichtige Atomgewicht des Kohlenstoffs auf unsere Forschungen gehabt hat, denn welche Formel, muss man fragen, wird durch das neue Atomgewicht, gleichgültig ob man 75 oder 75,854 für das wahre nimmt, welche Formel der Zusammensetzung eines organischen Körpers wird durch die Annahme der einen oder andern Zahl geändert? Man sehe um sich und man wird keine finden. Die Formeln der organischen Basen z. B. ändern sich nicht, die des Terpentinöls, Citronöls, Copaivabalsamöls sie bleiben wie sie sind; auf Körper, die noch weniger Kohlenstoff enthalten, hat das neue Atomgewicht einen noch viel geringeren Einfluss. Die Formeln des Naphtalins, die des Benzins haben sich auch nicht geändert. Die Herren Dumas und Stas haben gezeigt, dass beim Cholsterin mit der Aenderung des Kohlenstoffatoms ein anderer Sauerstoffgehalt und damit eine andere Formel sich entwickelt. Was ist nun jetzt nach dieser Erfahrung, der man eine etwas übertriebene Wichtigkeit beilegt, die Formel des Cholsterins? Niemand kann darauf Antwort geben, wir kennen sie nicht, weil uns das Gewicht seines Atoms unbekannt ist, weil es keine Verbindung mit einem Körper eingeht, durch die wir es festzusetzen vermögen, wir sind also heute in dieser Beziehung gerade so weit, wie wir vor einigen Wochen waren, und wenn wir das Atomgewicht des Cholsterins kennen würden, so wäre das frühere Atomgewicht des Kohlenstoffs kein Hinderniss gewesen um seine richtige Formel festzusetzen. Ich fürchte sogar, trotz Allem was man darüber gearbeitet hat, dass das Atomgewicht und die Zusammensetzung des Naphtalins eine Berichtigung erfahren wird.

Es wäre Thorheit, einer schlechten, ungenauen Analyse das Wort zu reden, allein nicht minder thöricht würde es seyn,

Digitized by Google

in einer Untersuchung verlangen zu wollen, dafs jede Analyse, die man macht, jede Kohlenstoffbestimmung ein genauer Ausdruck der Rechnung, eine Controle des Kohlenstoffatoms seyn soll. Diejenigen Chemiker, die dieses wollen, wissen nicht, was sie wollen; es sind mehrentheils solche, die niemals eine Untersuchung durchgeführt haben.

Die Genauigkeit auf die Spitze treiben zu wollen, in der Analyse eines Körpers, welcher nur zwei bis drei Procent Sauerstoff enthält, und dessen Atomgewicht uns unbekannt ist, bringt uns um keinen Schritt weiter, ja diese absolute Genauigkeit ist gerade bei diesen völlig gleichgültig, indem wir in gewissen Grenzen nach Willkühr und Gutdünken uns seine Formel konstruiren. Wir thun es defshalb, weil wir niemals wissen können, ob unsere Resultate absolut genau sind, denn jeder Anhaltpunkt fehlt uns, sie zu prüfen und zu messen.

Aceton und Kohlensäure geben die Zusammensetzung der Essigsäure, Terpentinöl verbindet sich mit Salzsäure; wir sind über die Zusammensetzung dieser Körper nicht im Zweifel, aber wer bürgt uns denn dafür, dafs der Kohlenstoffgehalt des Cholsterins, so wie wir ihn heute kennen, der richtige ist? es bürgt uns dafür weiter nichts, als das Zutrauen, was wir zur Geschicklichkeit der Analytiker haben, allein auf die Autorität hin läfst sich keine wissenschaftliche Erörterung begründen. Dafs die Zusammensetzung des Cholsterins eine andere wird, wenn wir mehr oder weniger Kohlenstoff in der Kohlensäure annehmen, die wir bei seiner Verbrennung erhalten, diefs ist eine Entdeckung, die man ohne Apparate machen kann.

Hüten wir uns, unsere Ansprüche in Hinsicht auf Genauigkeit, von einem sehr zusammengesetzten Apparate abhängig zu machen. Der Fehler, den ein einfacher Apparat

besitzt, hört auf für unsere Beurtheilung ein Fehler zu seyn, wenn wir ihn kennen gelernt haben, und eine auf eine absolute Genauigkeit berechnete Methode zieht, der Zusammengesetztheit des Apparates und der gröfseren Anzahl von Manipulationen und Wägungen wegen, wieder andere Fehler nach sich, die wir nicht übersehen und nicht corrigiren können. Die Analyse hat nur einen einzigen vernünftigen Zweck und diefs ist die Ausmittelung einer richtigen Zusammensetzung. Diesem Punkte müssen alle andern Ansprüche untergeordnet werden, und derjenige begeht in meinen Augen einen wirklichen Fehler, wenn er Zeit und Mühe verschwendet um mit seiner Genauigkeit in den Zahlen unnöthige Parade zu machen. Ein Grad von Genauigkeit, der uns keinen Zweifel mehr hinsichtlich der Formel und Zusammensetzung eines Körpers übrig läfst, dieser Grad umfafst Alles, was erreicht werden mufs.

Diese Bemerkungen, in Beziehung auf den Zweck der Analyse, sind, wie sich von selbst versteht, nicht gegen eine wahre und wirkliche Verbesserung in dem Gange der Untersuchungsmethoden gerichtet, sondern nur gegen die sogenannten Vervollkommnungen, welche, indem sie den Erfolg der Operation zu sehr von der Geschicklichkeit der damit Arbeitenden abhängig machen, die Analysen in den meisten Händen ungenauer machen; eine Vervollkommnung einer Operationsmethode ist zu allen Zeiten und in allen Arbeiten als abhängig von einer Vereinfachung betrachtet worden; macht man aus einem einfachen Apparate einen zusammengesetzteren, so entfernt man sich vom Ziele. Die Grundlage der ursprünglichen Methode der Analyse war eine Verbrennung in reinem Sauerstoffgas, dann in Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali, dann im Sauerstoffgas, was an Kupferoxyd gebunden ist, dann in diesem und in reinem Sauerstoffgas (Methode von Prout), zuletzt kam man bei

Digitized by Google

leicht und minder schwer verbrennlichen Substanzen auf reines Kupferoxyd zurück, bei Steinkohlen und sehr schwer verbrennlichen Materien nahm man vorne Kupferoxyd und hinten chlorsaures Kali, d. h. man leitete zuletzt Sauerstoff durch den Apparat, oder man verbrannte sie mit chromsaurem Bleioxyd. Alle diese Verfahrungsweisen sind so alt wie die Analyse selbst.

Das Sauerstoffgas dient, um den letzten Rest von Kohle bei schwer verbrennlichen Substanzen zu verbrennen; wie wir es in den Apparat bringen, ob wir chlorsaures Kali oder chromsaures Bleioxyd wählen, ist ein gleichgültiger Gegenstand. Behaupten zu wollen, dafs man nur mit einem Gasometer mit Sauerstoffgas, den man nach der Verbrennung mit der Röhre in Verbindung setzt, die Verbrennung bewerkstelligen kann, würde nur eine geringe Erfahrung in solchen Arbeiten beweisen. Eine wahrhaft nützliche Verbesserung in der Methode der Analyse, sie wird wie ich glaube, nur daran erkannt, dafs sie etwas Besseres liefert, wie die gebräuchliche. Das Bessere bezieht sich hier auf Einfachheit, Sicherheit und gröfsere Genauigkeit. Der neue Apparat des Herrn Payen ist weder einfacher, noch verbürgt er gröfsere Sicherheit wie der alte, er mufs also, wenn er als Verbesserung angesehen werden soll, eine gröfsere Genauigkeit geben. Nun hat Herr Chevreul in seiner Analyse des Cholsterins gefunden:

Kohlenstoff	85,095
Wasserstoff	11,880
Sauerstoff	3,025
	100,000.

Diese Analyse ist angestellt mit Kupferoxyd ohne Sauerstoff, der Kohlenstoff ist nach dem Atomgewicht 76,437

Digitized by Google

berechnet. Herr Payen findet nun mit dem verbesserten Apparate:

Kohlenstoff . . .	85,09	— 85,06	— 85,09
Wasserstoff . . .	11,85	— 11,89	— 11,84
Sauerstoff	3,06	— 3,05	— 3,07.

Ich bin weit entfernt, die grofsen Verdienste des Hrn. Payen schmälern zu wollen, allein aus diesen Zahlen kann man keinen andern Schlufs ziehen, als dafs wir mit dem neuen Apparate um keinen Schritt weiter gekommen sind.

Man glaubt gewöhnlich, dafs das während der Verbrennung eingeleitete Sauerstoffgas die Verbrennung erleichtere und die Erzeugung von brenzlichen Produkten hindere, diefs ist eine Täuschung; das in der glühenden Verbrennungsröhre enthaltene Sauerstoffgas, reicht in engen Röhren bei weitem nicht hin, um bei flüchtigen, kohle- oder wasserstoffreichen Körpern den gebildeten Dampf vollkommen zu verbrennen; das Kupferoxyd thut hier die Hauptsache, und nimmt man weite Röhren, so setzt man sich den gefährlichsten Explosionen aus. Ein rascher Strom Sauerstoffgas führt die gebildeten brenzlichen Produkte mit weg und hindert ihre Verbrennung; um diefs einzusehen, mufs man sich erinnern, dafs ein Theil der Substanz auch bei Mangel an Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser verwandelt wird, welche beide die unverbrannten flüchtigen Stoffe vor dem Contact mit Sauerstoff, d. h. vor der Verbrennung schützen.

Die Anwendung des Sauerstoffs in irgend einer Form ist in allen Fällen, wo wir Verlust an Kohlenstoff zu erwarten haben, an Kohlenstoff, der unverbrannt im Rückstand bleibt, eine Bedingung zu einer richtigen Analyse, in allen andern und diefs ist die grofse Mehrzahl, ist seine Anwendung durchaus überflüssig. Bis auf die fetten Säuren sind alle an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr reichen Materien mehrentheils solche, deren Atomgewicht wir nicht zu be-

stimmen vermögen; die Wissenschaft ist namentlich in der neuern Zeit mit so vielen Substanzen dieser Art, mit Produkten der zerstörenden Destillation bereichert worden, dafs man wünschen möchte, die Kräfte der Chemiker nach andern, man kann wohl sagen nach nützlicheren Richtungen hin thätig zu sehen, denn diese Dinge dienen nur, um unsere Handbücher dicker zu machen; wahrlich Herr Dumas hat, indem er zu der Arbeit von Piria über Salicin, zu der von Stafs über Phloridzin Veranlassung gab, der Wissenschaft mehr Nutzen gebracht, als durch alle diese mühevollen Untersuchungen der zahllosen Kohlenwasserstoffverbindungen und ihrer Zersetzungsprodukte durch Chlor und andere Dinge, gewonnen worden ist.

Diese Substanzen kommen nicht in der organischen Natur vor, sie spielen keine Rolle, welche unser Interesse fesselt; es ist wahrhaft zu beklagen, dafs so wenige Chemiker das Beispiel von Mulder befolgen, der durch seine mannigfaltigen und gewissenhaften Untersuchungen in dem Gebiete der Thier- und Pflanzenchemie eine Welt von neuen Entdeckungen eröffnet hat. Das Merkwürdigste, das Interessanteste und Nützlichste in den chemischen Forschungen, es hat mit Zahlen nur wenig zu schaffen. Eine Unzahl von Körpern bleibt unsern Untersuchungen noch vorbehalten. Das Verhalten der meisten Farbstoffe ist so gut wie unbekannt; die zahlreichen krystallisirbaren Stoffe, welche in Rinden, Wurzeln, Früchten vorkommen, man kennt die meisten nur dem Namen, andere nur diesem und ihrer Zusammensetzung nach; wie viele davon mögen sich ähnlich dem Salicin und Phloridzin verhalten, allein die vorherrschende Beschäftigung mit theoretischen Speculationen, welche unsere Einsicht in das Wesen der Naturerscheinungen in keiner Weise klarer machen, die uns zu nichts helfen, wenn wir etwas in dem Organismus der Pflanze oder des Thiers

erklären sollen, sie sind ein Hindernifs der Forschungen in der Natur.

Es sind diefs Aufgaben, wie die Rechenexempel, deren Lösung auf die Mathematik von keinem befördernden Einfluls ist. Sobald wir einen organischen Körper mit Chlor behandeln, machen wir ihn, insofern Chlor zu seinen Bestandtheilen tritt, zu einem unorganischen. Chlorverbindungen dieser Art kommen in der organischen Natur nicht vor, ihre Kenntnifs bringt uns keinen wesentlichen Nutzen; kennen wir das Verhalten von zwei oder drei dieser Körper, so sind alle Fragen gelöst.

Gewifs ist die Ausbildung der Wissenschaft in sich selbst, ohne Rücksicht auf ihre Anwendungen in andern Naturwissenschaften, ein Ziel, was man stets vor Augen haben mufs, allein dieses Ziel kann durch rastlose Schaffung neuer Vorstellungsweisen nicht erreicht werden; wenn nicht neue Erfahrungen, vorher ungekannte Thatsachen dazu kommen, so drehen wir uns stets in einem Kreise herum, wir kommen stets wieder auf den Punkt zurück, von dem wir ausgegangen sind; wenn wir nicht im Stande sind, die Wahrheit einer Vorstellung zu beweisen, indem wir sie durch eine Erscheinung ausdrücken, so ist sie für uns nicht vorhanden, denn sie ist keiner Anwendung fähig. Eine neue Thatsache führt aber unter allen Umständen neue Ideen, neue Ansichten in ihrem Gefolge; ist sie entdeckt und untersucht, so kommen die neuen Vorstellungen von selbst. So kommen mir alle Forschungen über die Substitutionstheorie wahrhaft trostlos und unbefriedigend vor. Herr Dumas, der sie zu einer Aufgabe seines Lebens gemacht zu haben scheint, reibt seine Kräfte auf, ohne der Wissenschaft reellen Nutzen zu bringen. Begabt mit einem ausgezeichneten Geiste der Verallgemeinerung (esprit generalisateur) abstrahirt er von seinen, so wie von den Forschungen anderer

gewisse Regeln, er stellt sie als allgemeine Gesetze auf; allein die Forschungen gehen immer weiter, neue Thatsachen werden aufgefunden, welche den Regeln, den Gesetzen widersprechen; wir erhalten neue Regeln, neue Gesetze, allein wie oft er auch versucht, den Stein auf die Spitze des Berges zu wälzen, stets entgleitet er wieder seinen Händen. In einer Wissenschaft, die in einer fortschreitenden Entwickelung begriffen ist, kann dieſs nicht anders seyn. Sein Streben ist ein ewiges Ringen nach einem unerreichbaren Ziele, ohne Befriedigung und ohne Belohnung in sich selbst, eben weil man heute einsieht, daſs man sich gestern geirrt hat. So ist der Name eines der geistreichsten Männer in diesem Jahrhundert, eines der genialsten Theoretiker so gut wie verschollen in der Wissenschaft, der Name Bertholle t's gehört der Geschichte an, alles, was er Gutes gethan hat, es hat neue Formen angenommen, nur seiner Irrthümer wegen wird von Zeit zu Zeit noch sein Andenken erneuert. Nur die Thatsachen sind unvergänglich, so wie die Ideen, die sich daran knüpfen; Bergmann und Scheele können heut zu Tage nicht mehr neben einander gestellt werden, und doch stand Bergmann zu seiner Zeit auf der Spitze der Wissenschaft und nur mit Bedauern sehen wir auf Scheele's theoretische Forschungen zurück.

In Dumas's Geiste sind, wenn man will, die Ideen und Ansichten der französischen Chemiker concret geworden, in ihm traten sie zu einem organischen Ganzen zusammen, und kaum erschien für uns ein Schauspiel bedauerlicher, als die ewigen Reklamationen für diese und jene an sich todte Vorstellung, der er Leben und Bewegung einzuhauchen wuſste.

In Deutschland und England haben diese Theorien keinen Anklang gefunden, weil man die Ueberzeugung hegt, daſs neue Thatsachen nicht durch sie der Wissenschaft erworben wurden, und daſs aus ihnen selbst, aus diesen

Thatsachen allein, die Theorie sich entwickeln mufs. Kalihydrat verwandelt in höheren Temperaturen Weinsäure in Oxal- und Essigsäure, Hols in Oxalsäure, Bittermandelöl in Benzoësäure, die beiden letzteren unter Entwickelung von Wasserstoff. Diefs sind die wahren Typen der Einwirkung, oder wenn man will, der Theorie des Verhaltens des Alkohols, Holzgeistes, Fuselöls etc. zu Kalihydrat; die Substitutionstheorie konnte, für sich selbst, niemals darauf führen. Und wenn Herr Dumas der Substitutionstheorie die Entdeckung des wahren Atomgewichts der Kohle zuschreibt, so hat er, meiner Ansicht nach, Unrecht; es waren gewisse Erfahrungen in der organischen Analyse, welche diese neuen Untersuchungen hervorgerufen haben und nicht die Substitutionstheorie.

Um auf die Versuche des Herrn Dumas und Stafs zurückzukommen, so glaube ich, dafs die Methode der organischen Analyse nicht gewählt werden darf, um das Atomgewicht des Kohlenstoffs festzusetzen, weil die Methode an und für sich eine Anzahl von Fehlerquellen in sich schliefst, welche unvermeidlich sind.

Ich finde es höchst bemerkenswerth, dafs in den Wägungen so vieler Apparate, wo 100000 bis 140000 Milligrm. auf der Wage standen, dafs die Schwankungen in den erhaltenen Resultaten sich um ein bis zwei Milligrm. bewegen, um so mehr, da es eine unleugbare Thatsache ist, dafs sich das Gewicht eines Kaliapparates, in dem Zeitraum von wenigen Stunden um 4—5 Milligrm. ändert. So schreibt mir Herr Stenhouse in Glasgow (23. April): „Ich war erstaunt, „zu finden, dafs der Kaliapparat, wenn er nicht unmittelbar „nach der Verbrennung, sondern drei oder vier Stunden „nachher, wo er vollkommen abgekühlt ist, gewogen wird, „beträchtlich an Gewicht zunimmt, durch hygrometrische „Feuchtigkeit, die sich mit einem trocknen Tuche von dem

„Glase nicht hinwegnehmen läfst. Diese Zunahme macht „auf das Resultat oft 3 bis 5 Zehntel Procent mehr Kohlen„stoff aus, als wenn der Apparat früher gewogen wird."

Ich habe ferner gezeigt, dafs ein Strom von gewöhnlicher Luft, die also nicht frei von Wassergas war, wenn man 2000 C. C. davon durch die Kalilauge eines Kaliapparates streichen läfst, dafs diese Luft 13,6 bis 14 Milligramm Wasser annimmt; in den Versuchen von Dumas und Stafs betrug die Gewichtsannahme der Apparate, die dazu bestimmt waren, dieses Wasser aufzufangen, zusammen genommen, nachdem 1000 bis 1500 C. C. Sauerstoff und 1000 bis 1500 C. C. Luft durch die Kalilauge passirt waren, bei der Verbrennung des Graphits 5 Milligramm, des Naphtalins 2, in einem andern Versuch 5, in dem dritten 7, in dem vierten 7 Milligramm.

Nach den Versuchen von H. Rose*) nehmen die Kaliapparate, durch welche man Sauerstoffgas geleitet hat, an Gewicht zu, allein woran läfst sich, kann man fragen, sehen, dafs alles Sauerstoffgas aus dem Apparate wieder entfernt ist?

Rose sagt in seiner Abhandlung:

„Dahingegen ist es leicht möglich, dafs bei den Analy„sen, bei welchen das Harz vermittelst Kupferoxyd und „Sauerstoffgas verbrannt wurde, ein kleiner Fehler im Kohle„gehalt entstehen kann. Denn bei diesen Untersuchungen, „freilich erst, als ich sie beinahe geendet hatte, wurde ich „auf einen Umstand aufmerksam, durch welchen bei denselben der Kohlegehalt etwas höher ausfallen kann.

„Es ist nicht zu läugnen, dafs, wenn man diese Methode „bei solchen organischen Körpern anwendet, welche wenig „oder gar keinen Sauerstoff enthalten, bei erhöhter Tempera„tur leicht flüchtige Producte sich bilden, und bei deren Ver-

*) Poggendorf's Annalen Bd. XLVIII. S. 66.

„brennung daher, wenn sie blofs vermittelst Kupferoxyds „geschieht, bisweilen etwas flüchtiger, nicht vollständig oxy- „dirter Dampf sich entwickelt, sie vortrefflich glückt.

„Es ist dabei nothwendig, dafs man den bekannten Lie- „big'schen Apparat, welcher die Kalilauflösung zur Absorp- „tion der Kohlensäure enthält, mit einer kleinen gewogenen „Röhre, welche Stücke von Kalihydrat enthält, verbindet. „Die entwickelte Kohlensäure wird zwar vollständig durch „die Kalilösung absorbirt, aber das durch dieselbe strömende, „ganz trockene Sauerstoffgas nimmt aus derselben Wasser- „dampf auf. Das Gewicht der Kaliröhre vermehrt sich durch „den Versuch, und zwar nicht ganz unbedeutend, oft um „0,005 Grm., bisweilen, aber seltener, auch bis um 0,008 Grm. „Ist die Gewichtsvermehrung gröfser, so hat vielleicht durch „Unvorsichtigkeit ein Sprützen der Kalilösung in dem zu sehr „angefüllten Apparate stattgefunden; oder wenn dieselbe bei „mehreren Analysen angewandt worden, und zu viel kohlen- „saures Kali enthielt, so kann auch etwas nicht absorbirte „Kohlensäure die Ursache dieser Gewichtsvermehrung seyn.

„Es ist nicht unzweckmäfsig, diese kleine Kaliröhre „auch anzuwenden, wenn die Analyse genau nach der Lie- „big'schen Methode ausgeführt wird, wie dieſs auch schon „Berzelius bemerkt hat. Durch das Durchstreichen der „atmosphärischen Luft am Ende des Versuchs vermehrt sich „das Gewicht der Röhre ebenfalls, doch weit unbedeutender, „als bei Anwendung von Sauerstoffgas. Die Gewichtsvermeh- „rung beträgt gewöhnlich zwischen 0,001 Grm. bis 0,0025 Grm., „bisweilen aber auch nur 0,0005 Grm.; sowohl bei Anwendung „von Kupferoxyd, als auch von chromsaurem Bleioxyd.

„Wendet man nun bei der Verbrennung einer organischen „Substanz Kupferoxyd an, während man einen Strom von „trocknem Sauerstoffgas über das Gemenge leitet, so wird „das Resultat der Analyse aus dem Grunde nicht ganz

„vollkommen genau, weil eine concentrirte Kalilösung eine „gröfsere Absorptionsfähigkeit für Sauerstoffgas, als für atmo„sphärische Luft hat. Wiederholt angestellte Versuche haben „mir gezeigt, dafs wenn durch einen Apparat, in welchem „man eine organische Substanz vermittelst Kupferoxyd und „Sauerstoffgas zu analysiren pflegt, man statt letzterem atmo„sphärische Luft strömen liefs, und keine organische Substanz „anwandte, das Gewicht der Kalilösung zwar sich etwas ver„minderte, aber nur um so viel, als das der kleinen Kali„röhre sich vermehrte. Das Resultat war das nämliche, wenn „während des Versuchs die Röhre mit Kupferoxyd unerwärmt „gelassen, oder bis zum Glühen gebracht wurde. Die Ge„wichtsdifferenz, wenn sie in einigen Fällen stattfand, war „so unbedeutend, dafs sie mit vielem Rechte nur Wägungs„fehlern zugeschrieben werden konnte; denn sie betrug ge„wöhnlich nur 0,0005 bis 0,001 Grm. — Die atmosphärische „Luft war zu diesen Versuchen durch Kalihydrat von aller „Kohlensäure gereinigt worden.

„Dieses Resultat bezieht sich indessen nur auf eine Kali„lösung, die längere Zeit beim nicht völligen Ausschlufs der „atmosphärischen Luft aufbewahrt worden, und daher mit „derselben gesättigt war. Wendet man eine frisch bereitete „oder eine verdünnte Lösung an, die kurz vor dem Versuch „durch Abdampfen concentrirt worden ist, so vermehrt sich „das gemeinschaftliche Gewicht der Kalilösung und der Kali„röhre, obgleich nicht sehr bedeutend. Wiederholt man „indessen den Versuch, und läfst zum zweiten Male durch „dieselbe Kalilösung atmosphärische Luft streichen, so findet „keine Gewichtsvermehrung statt.

„Anders verhält sich reines Sauerstoffgas. Wird dieses „unter denselben Umständen statt der atmosphärischen Luft „angewendet, so findet nicht nur eine Gewichtszunahme der „Kaliröhre, sondern besonders auch der Kalilösung statt,

„und diese Gewichtsvermehrung ist nicht ganz unbedeutend. „Sie beträgt gewöhnlich 0,005 Grm.; ich habe indessen ge„funden, dafs sie bisweilen, doch selten, nahe 0,01 Grm. „betragen kann, was wohl von der gröfseren oder geringeren „Concentration der Auflösung abhängt.

„Wägt man die Kalilösung in dem Liebig'schen Appa„rate, nachdem sie bei der Analyse einer organischen Sub„stanz, bei welcher Sauerstoffgas angewandt wurde, gedient „hat, zum zweiten Male nach 24 Stunden, so hat sich das „Gewicht derselben vermindert, und zwar gewöhnlich um „0,005 Grm. Nach 48 Stunden hat gewöhnlich das Gewicht „derselben noch um einige Milligramme abgenommen.

„Es ist leicht möglich, dafs die Analysen organischer „Substanzen, bei welchen man Kupferoxyd und Sauerstoffgas „angewendet hat, ganz richtig seyn können, wenn man bei „dem Liebig'schen Apparate zur Absorbtion der Kohlen„säure keine Kaliröhre anbringt. Der Verlust, welchen die „Kalilösung erleiden kann, wenn trocknes Sauerstoffgas durch „dieselbe geleitet wird, kann durch die Gewichtszunahme „compensirt werden, welche durch Absorbtion von Sauerstoff „entsteht. Es kann diefs namentlich bei den Analysen des „Hrn. Hefs stattgefunden haben, der bei dem von ihm „beschriebenen Apparate zur Analyse organischer Substanzen „die kleine Kaliröhre nicht anwendet.

„Da indessen bei genauen Analysen die Resultate so we„nig wie möglich vom Zufall abhängig seyn müssen, so ist „es am besten die Anwendung des Sauerstoffgases zu ver„meiden, wenn man nicht dasselbe aus der Kalilösung, nach „Beendigung des Versuchs, durch einen Strom von atmo„sphärischer Luft austreiben will. Enthalten die organischen „Substanzen sehr wenig oder keinen Sauerstoff, geben sie „bei erhöhter Temperatur leicht flüchtige Producte, oder „sind sie sehr schwer zu verbrennen, so thut man wohl am

„besten, sich, nach Liebig's Vorschlag, des chromsauren „Bleioxyds statt des Kupferoxyds zu bedienen, wodurch man, „wie es mir scheint, wenn man dabei die von Liebig be„schriebene Methode befolgt, die genausten Resultate erhält. „Denn bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds entwickelt „sich nur wenig Sauerstoffgas, und da zuletzt ein Strom von „atmosphärischer Luft durch den Apparat geleitet wird, so „wird durch dieselbe der etwa absorbirt gewesene Sauerstoff „ausgetrieben. — Leider stehen der allgemeinen Anwendung „des chromsauren Bleioxyds die Umstände entgegen, dafs „die Bereitung desselben wegen des Auswaschens, auch wenn „dasselbe nicht vollständig geschieht, langwierig ist, und „dafs man es nicht so oft von Neuem wieder zu Analysen „anwenden kann, wie das Kupferoxyd, das gemeinschaftlich „mit einem Strome von Sauerstoffgas angewandt worden ist.

„Der Umstand, dafs man bei den Analysen organischer „Körper keine Rücksicht auf die Absorbtionsfähigkeit einer „Kalilösung für atmosphärische Luft und Sauerstoffgas genom„men hat, kann, wie ich glaube, wohl zum Theil die Ab„weichungen in den Resultaten der Analysen erklären, welche „anerkannt geschickte Chemiker bei viel Kohle enthaltenden „Körpern erhalten haben, wie z. B. beim Naphtalin, worauf „Berzelius aufmerksam gemacht hat *)."

Bei den Verbrennungen kohlereicher Materien im Sauerstoffgas und bei der Gewichtsbestimmung der gebildeten Kohlensäure durch Kalilauge, wurde von Richardson in seiner Arbeit über die Zusammensetzung der Steinkohlen, welche in dem hiesigen Laboratorium gemacht worden ist (Annal. Bd. XXXIII .S.42), beobachtet, dafs wenn sie durch chlorsaures Kali bewerkstelligt wurde, was in dem hinteren Theil der Verbrennungsröhre angebracht war, stets für 100 Theile

*) Poggendorff's Annalen Bd. XLVIII. S. 20.

Steinkohle, an Kohlenstoff, Wasserstoff und Asche zusammengenommen 101,5 bis 102 erhalten wurde; dieſs war, selbst wenn der Ueberschuſs dem Kohlenstoff abgerechnet wird, ein durchaus unmögliches Resultat, weil die Steinkohlen bei trockner Destillation Wasser geben, also auſser Kohlenstoff, Wasserstoff und Metalloxyden noch eine gewisse Menge Sauerstoff enthalten muſsten. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd, womit man die vollkommensten Verbrennungen bewerkstelligen kann, weil diese Materie leicht schmilzt und bei Rothglühhitze Sauerstoff entwickelt, wurde dieser Fehler nicht beobachtet *). Wenn man sich erinnert, daſs die Kalilauge Metalloxyde enthalten kann, Eisen-, Manganoxydul oder organische Materien, welche die Lauge färben, so kann es leicht kommen, wenn Sauerstoffgas in gröſseren Mengen durchgeleitet wird, daſs ein Theil davon sich mit diesen fremden Materien verbindet und, unabhängig von der gröſseren Absorbtionsfähigkeit der Lauge, ihr Gewicht vergröſsert.

Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. Varrentrapp mit einem, dem des Herrn Dumas und Staſs durchaus ähnlichen, Apparate in dieser Beziehung einige Versuche angestellt.

Der Kalilauge in dem Kaliapparate wurden einige Tropfen Weingeist zugesetzt und nun einige Stunden lang ein schwacher Strom von Sauerstoffgas durchgeleitet. Aus dem Kaliapparate ging das Gas durch eine Röhre mit trocknem Aetzkali, von welchem das verdunstete Wasser oder der Alkohol (im Fall er keine Veränderung erlitten hatte) wieder aufgenommen wurde. Der Gewichtsverlust des Kali-

*) Nur bei der nicht sehr wahrscheinlichen Annahme, daſs die Bestandtheile der Asche sich in regulinischem Zustande in der Kohle befanden, ließ sich dieser Ueberschuſs erklären.

apparates mufste gleich seyn der Zunahme an Gewicht in der Kaliröhre. Der Kaliapparat wog vor dem Versuche (spec. Gew. der Kalilauge 1,37) 44,786 Grm., nach dem Versuche 44,6765.

Die Kaliröhre vor dem Versuch 37,8223, nach dem Versuch 37,998. Die Gewichtsabnahme des Kaliapparates betrug 0,1095, die Zunahme der Kaliröhre 0,1677. Beide sind, wie man leicht sieht, nicht gleich, es war Alkohol verflüchtigt worden, der in der Kaliröhre eine gewisse Portion Sauerstoff in der Form einer chemischen Verbindung zurückbehielt.

Ohne Zusatz von Alkohol verlor in derselben Weise ein Kaliapparat 0,0765, die Zunahme der Kaliröhre betrug 0,078. Bei Anwendung kohlensäurefreier Luft war die Abnahme des ersteren 0,0895 die Zunahme der Kaliröhre 0,092. Absolut genaue Resultate erhält man mithin auf diese Weise nicht.

Luft, die man durch Kalilauge, dann durch zwei Flaschen mit Schwefelsäure, durch eine Röhre mit Kalihydrat, sodann durch eine mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure befeuchtet war, gefüllte und genau gewogene Röhre, zuletzt durch eine gleichfalls gewogene Röhre mit Kalihydrat streichen liefs, gab folgendes Resultat. Vor dem Versuche wog die Röhre mit Bimsstein 18,208 Grm., nach dem Versuch 18,2165, sie hatte also um 0,0085 Grm. zugenommen, eine Zunahme, die sich nur daraus erklärt, dafs bei einer ungleichen Temperatur oder Feuchtigkeitszustand der Luft gewogen worden war. Die Kaliröhre hatte zuletzt nur um 0,0035 Grm. zugenommen. Aus diesen mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen läfst sich kein anderer Schlufs ziehen, als dafs man mit diesem Apparate keine absolut genaue Resultate erwarten darf.

Wer hat denn ausgemittelt, dafs die concentrirte Schwefelsäure keine Tension besitzt, dafs in einem Luft- oder Sauerstoffgasstrom, den man 6 — 10 — 15 Stunden hindurch-

leitet, kein wägbarer Theil davon verdampft, da doch Quecksilber, was zum Sieden einer höheren Temperatur bedarf, bei 15° — 20° schon sich verflüchtigt.

Woher kommt denn, muſs man zuletzt fragen, der Ueberschuſs in dem Kohlenstoffgehalt des Naphtalins, das Herr Dumas im Sauerstoffgas verbrannte und dessen Kohlenstoff er nach der Atomzahl 75, die Herr Dumas für die wahre hält, berechnet hat. Die erste Analyse giebt 0,26, die zweite 0,1, die dritte und vierte 0,15 pCt. mehr an Kohlenstoff, als das Naphtalin enthalten sollte. Wo kommt denn dieser Ueberschuſs her?

Der Camphor gab durch die Verbrennung (Kohlenstoff in der Kohlensäure zu 27,27 pCt.) 79,05 Kohlenstoff, in der zweiten 79,02 Kohlenstoff, es sollten aber nur 78,96 erhalten werden. Die Benzoësäure gab 68,96; allein es sollten nur 68,86 seyn. Sind denn dieſs Fehler, die in dem Apparate liegen oder Wägungsfehler? Der Apparat giebt aber absolut genaue Resultate und Wägungsfehler sind von den Herren Dumas und Staſs nicht gemacht worden.

Es giebt kaum überzeugendere Beweise für die Meinung, daſs das Atomgewicht des Kohlenstoffs um etwas gröſser seyn muſs, als die Zahl 75.

Zum Schlusse dieser Bemerkungen kann ich nicht verhehlen, wie schmerzlich es mich berührt hat, daſs eine Arbeit, welche an und für sich den ersten Rang in wissenschaftlichen Untersuchungen einnimmt, daſs diese Arbeit die Form eines persönlichen Angriffs gegen Berzelius angenommen hat.

Viele Ansichten von Berzelius stimmen mit denen des Herrn Dumas nicht überein; in seiner gewohnten Urbanität und mit dem ihm eigenen Gerechtigkeitsgefühl hat sich Berzelius darüber ausgesprochen und wie zur Strafe dafür

wird ihm ein Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffatoms auf jeder Seite zum Vorwurf gemacht, mit allen seinen, wirklichen oder eingebildeten, nachtheiligen Folgen. Dieſs Verfahren ist gegen einen Mann, auf dessen Schultern, man kann wohl sagen, das ganze chemische Lehrgebäude ruht, für dessen Gewissenhaftigkeit und Wahrheitsliebe wir mit Hochachtung und Bewunderung durchdrungen sind, eine groſse Ungerechtigkeit. In dem Buche der Geschichte der Chemie ist dieſs für Herrn Dumas ein schwarzes Blatt, schwarz, weil es Lichtstrahlen einsaugt, ohne dadurch leuchtend zu werden. Auf einer gewissen Höhe stehend, wird man nicht gröſser, wenn man den Boden um sich herum abgräbt. Welches Recht giebt ein aufgefundener Irrthum oder Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffatoms, die Richtigkeit der Atomgewichte der einfachen Körper, des Bleis und anderer, zu verdächtigen oder geradezu für unrichtig zu erklären? Das einfachste Mittel, um in allen Dingen seine Meinung zu behaupten, ist unstreitig, wenn man alles, was dagegen spricht, für irrig und unwahr erklärt. Dieſs Verfahren ist in den Wissenschaften ungewöhnlich.

Ist denn zuletzt die Zahl 76,437 das Atomgewicht von Berzelius? Das Atomgewicht von Berzelius ist 75,33, was Dumas als das Atomgewicht von Berzelius nennt, ist das von Berzelius und Dulong ausgemittelte, von Herrn Dulong, dem Landsmann von Herrn Dumas, dem gewissenhaftesten und sorgfältigsten Beobachter, der jemals gelebt hat. Ich glaube sogar, daſs die Wägung des kohlensauren Gases allein von Dulong gemacht worden ist, daſs wenn sie mit einem Irrthum behaftet ist, daſs wir diesen Dulong und nicht Berzelius zuzuschreiben haben. Im fünften Bande seines Handbuchs sagt Berzelius: *Dulong fand das specifische Gewicht des kohlensauren Gases* zu 1,524. Jetzt natürlich, wo die daraus berechnete Atomzahl

des Kohlenstoffs unrichtig gefunden worden ist, wird Berzelius seine Theilnahme daran um so fester behaupten. Wie aus der Note zu der Abhandlung von Dumas hervorgeht, ist diese Zahl nicht falsch, sondern richtig. Falsch war aber die Annahme, dafs das Sauerstoffgas, wenn Kohle darin verbrannt wird, sein Volumen nicht ändert, denn nach v. Wrede's Versuchen mufs sich das Sauerstoffgas bei gewöhnlichem Drucke um etwas zusammenziehen. Diese Thatsache war zur Zeit, wo das spec. Gewicht der Kohlensäure aufgefunden wurde, nicht bekannt, und wenn geirrt wurde, so lag der Irrthum aufserhalb des Kreises der Untersuchung.

Abfertigung der Herren Dr. Gruber in Wien und Dr. C. Sprengel, in Beziehung auf ihre Kritiken meines Werkes: „die organische Chemie“;

von *Justus Liebig*.

Während einer Reise nach Wien und den östreichischen Staaten im Herbste 1840, wo ich eine Menge der ehrenhaftesten und ausgezeichnetsten Gelehrten und Naturforscher kennen zu lernen das Glück hatte, wurde mir unter andern die Ehre der Bekanntschaft eines Herrn Dr. Gruber zu Theil, die ich nicht gesucht habe und kaum suchen konnte, weil mir sein Name unbekannt geblieben war. Nichtsdestoweniger war mir die nähere Berührung mit Herrn Dr. Gruber, der mir als ein ganz unterrichteter und verständiger Mann vorkam, angenehm, und wie es so zu gehen pflegt, legte ich auf seine Aeufserungen der Hochachtung, die er mir zu erkennen gab, einigen Werth.

Zu dieser Zeit erschien mein Buch über „organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" und es fand in Wien eine gute Aufnahme, nachdem einer meiner Freunde nach meiner Abreise, einer der kenntnifsreichsten und scharfsinnigsten Chemiker, wohl bewandert in der Pflanzenkunde und nicht fremd der Landwirthschaft, einen kurzen Abrifs seines Inhaltes in der dortigen landwirthschaftlichen Gesellschaft gegeben hatte. Es war mir zwar nicht unangenehm, dafs er diefs unternahm, aber ich hatte ihm dringend abgerathen, weil ich der Meinung bin, dafs man sich auf keine Art von wissenschaftlichen Erörterungen einlassen mufs, mit Personen, denen es ihrer Beschäftigungen und ihrer Ausbildung wegen kaum möglich ist, einen wissenschaftlichen Grundsatz in seiner Bedeutung aufzufassen, wie viel weniger seine Wahrheit zu prüfen oder eine nützliche Anwendung davon zu machen. Ich will damit nicht sagen, dafs die landwirthschaftliche Gesellschaft in Wien nicht viele Glieder zählt, welche diese Fähigkeit in dem ausgezeichnetsten Grade besitzen, ich habe im Gegentheil mit vielen gesprochen, denen ich mich mit zwei Worten verständlich machen konnte; diefs ist aber, wie in allen gröfseren Versammlungen, die Minorität. In dem menschlichen Geiste liegt an und für sich eine Quelle von Widerspruch, und der Unverstand ist am schnellsten mit einem Einwurf fertig; es ist vergebliche Mühe ihn zu widerlegen, denn während man sich abmüht, sich verständlich zu machen, sinnt er, ohne uns verstanden zu haben, auf neue Einwürfe. Ohne den guten Willen, sich zu verstehen, sind alle Discussionen dieser Art zweck- und ziellos; wir gewinnen weder an Einsicht, noch bereichern wir diese Art von Menschen daran. Mein Freund war anderer Meinung und hat nun den Schaden davon.

Derselbe Herr Dr. Gruber hat nämlich ein Schriftchen

unter dem Titel „Ueber den Zustand der neuern organi-„schen Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur vor dem „Jahr 1840; von Dr. Gruber, Mitglied der k. k. landwirth-„schaftlichen Gesellschaft in Wien" erscheinen lassen, worin er sonnenklar beweist, dafs alle meine Ansichten fremde Lappen sind, die ich Engländern, französischen und deutschen Landwirthen gestohlen habe, um mir ein Kleid davon zu machen; es geschah von seiner Seite, weil er von der Wahrheit durchdrungen ist, dafs „„„man sich beim Auftauchen neuer und als Epoche machend bezeichneter Theorien gewöhnlich darauf beschränke, sie den versammelten und abwesenden Mitgliedern ohne vorausgegangene Prüfung und allseitige Beleuchtung zur praktischen Anwendung zu empfehlen und dadurch der Zweck landwirthschaftlicher Versammlungen völlig verfehlt wird, wenn es auf eine Weise geschieht, die eine höchst unvollkommene Kenntnifs der bisherigen, herrschenden theoretischen Ansichten voraussetze. (S. 1.)""

So viel den meisten Personen, welche diese Bemerkungen lesen werden, bekannt ist, bin ich Professor der Chemie an der Universität Giefsen und nicht Professor der Landwirthschaft. Mein Buch heifst „die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie"; es ist von einem Chemiker für Chemiker geschrieben, im engsten Sinne für Lehrer der Chemie, bei denen sich die Landwirthe ihre chemischen Kenntnisse holen.

Um die in meinem Buche ausgesprochenen Meinungen und Ansichten einer Vergleichung und Prüfung zu unterwerfen, wäre es gerecht und billig gewesen, diese Ansichten und Meinungen mit denen zu vergleichen, die in den chemischen Hand- und Lehrbüchern und in den Schriften der Pflanzenphysiologen, der Naturforscher über die Ernährung der Pflanzen und über alles, was ihnen nützlich oder schädlich ist, herrschend sind. Hat dieſs nun Herr Dr. Gru-

ber gethan, hat er uns den Zustand der neuern organischen Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur vor dem Jahre 1840 beschrieben und in ein klares Licht gestellt. Die erste Seite seines Schriftchens zeigt, dafs er daran nicht gedacht hat, er hat kein chemisches Werk, keine Abhandlung eines Naturforschers mit dem meinigen verglichen, sondern er giebt uns ein Gemenge, von sich auf jeder Seite, in jeder Zeile widersprechenden Ansichten einiger landwirthschaftlichen Schriftsteller und der Meinungen und Ansichten über die Ernährung der Gewächse von Ingenhoufs, de Saussure, Grischow und andern Naturforschern, so innig durch seine Bemühung mit einander gemengt, dafs man die der letzteren, welche ich die *Körner* nenne, von denen der ersteren, der *Spreu*, kaum zu unterscheiden weifs. Er sagt uns, wie es sich nach dem einen *wohl verhalten mag*, und was es dem andern zu *seyn scheint*.

Um die Körner zu finden, bedurfte ich der landwirthschaftlichen Schriftsteller nicht, und auch ohne sie zu citiren konnte ich den grofsen Naturforschern, denen die Landwirthschaft ihre erste Grundlage in Hinsicht auf die Theorie verdankt, in meinem Buche Gerechtigkeit wiederfahren lassen.

Seine Schrift bezieht sich also nicht auf den Zustand der Chemie vor dem Jahre 1840, sondern auf den Zustand der chemischen Kenntnisse der landwirthschaftlichen Schriftsteller vor dem Jahre 1840, und kaum konnte ein gründlicherer Beweis der tiefen Stufe, der Oberflächlichkeit und Einseitigkeit in Beziehung auf den Standpunkt der Chemie in der Landwirthschaft geführt werden, als er es in seiner Schrift gethan hat. Herr Dr. Gruber will den Landwirthen glauben machen, dafs sie, anstatt mit der vortheilhaftesten Erzeugung von Nahrungsstoffen für Menschen und Thiere, sich mit der Lösung streitiger Fragen über *den Ursprung*

ihrer Elemente und den *Bedingungen ihrer Entwickelung* beschäftigt hätten. Diese Bemühungen des Herrn Dr. Gruber sind mit sehr geringem Erfolge gekrönt, denn aufs Klarste geht aus jedem Satz beinahe hervor, wie unbekannt die wahren Principien der Naturforschung den landwirthschaftlichen Schriftstellern sind, die er citirt hat.

Das Interessanteste dabei ist, dafs er die Meinungen dieser Schriftsteller commentirt, erläutert und erklärt, was sie nämlich unter dem und jenem verstanden, und dieſs geschieht, wie sich von selbst versteht, auf Kosten meines Buches. Alles, was diese Leute wollten und meinten, ist jetzt klar und leicht erklärlich, das etwa Vernünftige davon wird mitgetheilt und das Widersinnige wird ausgelassen. Herr Dr. Gruber giebt Auszüge und zwar mundgerechte und zugestutzte Auszüge; dafs sie nicht textgetreu sind, darüber habe ich Gelegenheit, einige Belege zu geben. Ich beschränke mich in dem Folgenden natürlich nur auf den chemischen Theil seiner Schrift:

Auf der vierten Seite zeigt Hr. Gruber, dafs die Landwirthe oder landwirthschaftlichen Schriftsteller vor mir die Hauptbestandtheile der Vegetabilien gekannt, dafs man den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so wie einige Mineralsubstanzen dafür gehalten habe; er fährt alsdann fort, die Ansichten de Saussure's, so wie sie Loudon (Encyclopädie der Landwirthschaft) und Low's (Elemente des praktischen Ackerbaus) aufgefafst haben, mitzutheilen.

Wo der Stickstoff der Vegetabilien der wildwachsenden und Culturpflanzen herkommt, darüber hat sich de Saussure nicht ausgesprochen.

Das Folgende ist also die Meinung eines landwirthschaftlichen Schriftstellers (Seite 4 Gruber's Schrift).

„„Den Stickstoff scheinen die Pflanzen nicht unmittelbar „„aus der Luft nehmen zu können, er wird ihnen im Was-

„„ser des Bodens geliefert, wohin er theils durch die Ab-
„„sorbtion aus der Luft, theils durch die Fäulnifs thierischer
„„und vegetabilischer Körper daselbst als flüchtiges Alkali
„„oder Salpetersäure gelangt. Erbsen und Bohnen scheinen
„„aber das Vermögen zu besitzen, mittelst ihrer Blätter
„„den Stickstoff der Atmosphäre unmittelbar zu assimiliren““.

Wo kommt also der Stickstoff der Pflanzen in den Urwäldern Amerika's her? Er stammt von der Fäulnifs von Vegetabilien und animalischer Körper: — und der Stickstoff der faulenden Thiere? Der letztere rührt von den Pflanzen her, von denen sie sich genährt haben. Woher stammt nun der Stickstoff der faulenden Pflanzen und der frischen Pflanzen, welche den Thieren zur Nahrung dienten? Dieser Stickstoff stammt aus der Luft, er wird mittelbar den Pflanzen zugeführt, durch das Wasser, worin er löslich ist. 50000 Gewichtstheile Regenwasser enthalten 1 Gewichtstheil Stickgas. Woher bekommen denn nun die wildwachsenden Pflanzen in heifsen Klimaten ihren Stickstoff, wo es, wie in Aegypten, in einem Jahr nur 21 bis 31 Regentage giebt? Hat man ferner Beweise, dafs der Stickstoff der Atmosphäre fähig ist, in dem Organismus der Pflanze als Nahrungsmittel verwendet zu werden, die Form von Albumin oder Kleber anzunehmen? Nein, diese hat man nicht, im Gegentheil haben alle Naturforscher, die sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigt haben, durch zuverlässige Versuche ermittelt, dafs der in dem Regenwasser in der Form von Luft aufgenommene Stickstoff durch die Blätter wieder abdunstet, dafs kein Theil davon assimilirbar ist.

Dem Naturforscher blieb der Ursprung des Stickstoffs ungewifs; noch vor zwei Jahren hat Boussingault eine Reihe von Versuchen darüber angestellt *). Diese Frage

*) Annal. de chim. et de physique Tom. LXIX p. 353. Die Abhand-

war also im Jahre 1838 noch zweifelhaft; die Landwirthe gehen aber weiter, denn weil Erbsen und Bohnen im ungedüngten Land wachsen, so müssen sie ja das Vermögen besitzen, den Stickstoff der Luft zur Nahrung zu verwenden, denn wo sollte der Stickstoff in dem Albumin sonst herkommen? aber Erklärungen dieser Art sind in den Augen der Naturforscher Worte, leichte Seifenblasen, womit Kinder spielen.

Die landwirthschaftlichen Schriften sind in Beziehung auf ihre eigenen theoretischen Ansichten, auf diejenigen nämlich, die sie aus den Schriften der Naturforscher nicht zu entlehnen vermochten, vollgepfropft mit ähnlichen unlogischen, falschen und widersinnigen Schlüssen. So sagt z. B. Gruber S. 5.:

„„Nach Margray's Versuchen können die Pflanzen „„die Kieselerde zum Theil auch mittelst der Blätter aus „„dem Regenwasser aufnehmen, indem dieses in einem „„Pfunde mehr wie einen Gran enthält"".

In zwei Pfunden sind also 2 Gran Kieselerde enthalten und in 1,200,000 Pfd. Regenwasser, welche im Jahr auf einen Magdeburger Morgen Land fallen, das Pfund zu 7680 Gran gerechnet, wurden diesem Boden an Kieselerde 156 Pfunde zugeführt. Nach S. 29 der Schrift von Gruber enthält das Regenwasser *Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, schwefelsaures Natron, Gyps, Kochsalz, Chlorkalium, Chlorcalcium, Ammoniaksalze, Kieselerde, Alaunerde, Mangan-* und *Eisenoxyd, phosphorsauren Kalk* und *Talk*, im Ganzen also fünfzehn Stoffe, deren Gesammtgewicht nach Gruber 54 Pfd. beträgt, die auf einen Magdeburger Morgen jährlich fallen. Auf einen Morgen Land fallen also fünfzehn Stoffe jährlich,

---

Ausg heißt: „Recherches chimiques sur la vegetation, entrepris dans le but d'examiner, si les plantes prennent de l'azot à l'atmosphère.

im Gesammtgewicht von 54 Pfund, darunter 156 Pfund Kieselerde?

Ich bitte Herrn Gruber, mir diesen Widerspruch zu erklären. Um die Nützlichkeit der Brache zu erklären, nimmt Herr Gruber an (Seite 8 Zeile 6 von unten), dafs nicht blofs Erbsen und Bohnen, sondern die Erde an und für sich die absorbirte Luft in Salpetersäure und flüchtiges Alkali überzuführen vermag. Was kann man hiernach von seinen chemischen Kenntnissen halten?

Was Herrn Payen betrifft (Seite 10) und das Verfahren des Herrn Salmon um künstliche Düngerarten zu fabriziren, so kann ich nicht umhin, Herrn Gruber zu unterrichten, dafs ich grade in der Poudrette-Fabrik des ersteren die Methode kennen gelernt habe, die man in Frankreich anwendet, um aus den menschlichen Excrementen den Hauptnahrungsstoff zu entfernen, und sie geruchlos zu machen; ich habe diefs Verfahren in meinem Buche getadelt, weil es auf einer völligen Unkenntnifs der einzigen und Hauptquelle beruht, aus welcher die Pflanzen ihren Stickstoff empfangen. Man treibt nemlich das Ammoniak durch gebrannten Kalk (Herr Salmon durch Glühhitze) aus; schwerlich wird man diefs einen Fortschritt in der rationellen Agrikultur und der Düngerbereitung nennen können.

Ich habe in meinem Buche darzuthun versucht, dafs der Stickstoff der Pflanzen von dem Ammoniakgas stammt, was sie aus der Luft aufsaugen und was ihnen durch das Regenwasser zugeführt wird. Ich bemerkte dabei, dafs die Entdeckung des Ammoniaks in dem Regenwasser den Chemikern nur deshalb entgangen war, weil man versäumte oder nicht daran dachte, es darin aufzusuchen.

Um diese Entdeckung zu einer fremden Feder zu machen, führt Herr Gruber Seite 28. den Herrn Sprengel an,

welcher als Bestandtheile der Luft Ammoniak und Salpetersäure, so wie Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff längst schon ausdrücklich aufgeführt habe.

Was nun den Phosphorwasserstoff, den Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff betrifft, so sind mir keine Untersuchungen bekannt, in denen nur entfernt die Gegenwart dieser Substanzen erwiesen worden wäre; de Saussure und Boussingault, in ihren genauen und gewissenhaften Versuchen, kommen zu dem Schlusse, dafs die Luft eine unbestimmbare Menge eines Gases enthalte, was verbrennlich seyn müsse; de Saussure hielt es für Kohlenoxyd, Boussingault für eine Wasserstoffverbindung.

Phosphor und Schwefel als Bestandtheile der Luft sind Erfindungen von landwirthschaftlichen Schriftstellern, sie sind Geschöpfe ihrer Einbildungskraft, die ihr Leben der Nothwendigkeit verdanken, Erscheinungen zu erklären, welche ohne sie in ihrer Idee nicht erklärbar waren. Ein Jeder, welcher einen Cursus über Chemie gemacht hat, weifs, dafs Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur sich in Phosphorsäure verwandelt und dafs die Phosphorwasserstoffgase die Eigenschaft sich mit aufserordentlicher Leichtigkeit zu oxydiren, mit ihm theilen, dafs Schwefelwasserstoff mit Feuchtigkeit und Luft nicht zusammengebracht werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Ich will nun Herrn Gruber sagen, woher Herr Sprengel weifs, dafs die atmosphärische Luft Ammoniak und Salpetersäure enthält. Die erste Notiz über ihr Vorhandenseyn findet er in den Annales de chimie et de physique T. XXXV. p. 329. (Note de Mr. Liebig sur la Nitrification) sie ist 1827 publizirt zu einer Zeit, wo Herr Sprengel anfing sich mit Chemie zu beschäftigen. Aus dieser Notiz ist der Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Luft in die Hand-

bücher der Chemie und die Bücher des Herrn Sprengel übergegangen, was er anzuführen vergessen hat.

Ich will noch, um den Standpunkt der chemischen Kenntnisse des Herrn Gruber mit einem Beispiel zu belegen, anführen, wie er mit Herrn Sprengel, die Wirkung des gebrannten Thon's und der Rasenasche auf die Vegetation erklärt. Seite 28 Zeile 2 von unten:

„„So entsteht eine solche neue Verbindung bei der „„Düngung mit gebranntem Thon und Rasenasche, indem „„der aus der Luft absorbirte Stickstoff sich mit dem Was„„serstoff des durch Mangan- und Eisenoxydul eben zerleg„„ten Wassers zu Ammoniak vereinigt.""

Der gebrannte Thon und die Rasenasche enthalten nun zufällig kein Eisenoxydul oder Manganoxydul, beide absorbiren kein Stickgas, und weder Eisenoxydul noch Manganoxydul besitzen die Fähigkeit Wasser zu zerlegen und Wasserstoff daraus frei zu machen.

So wird (S. 29 Zeile 4 von unten) die befruchtende „„Ei„„genschaft des Gewitter-Regenwassers seinem Gehalte an „„Elektricität und Salpetersäure zugeschrieben; das Thau„„wasser ist ferner reich an Kohlensäure und Elektricität „„und enthält die fünfzehn Bestandtheile des Regenwassers.

Was diese Leute eigentlich unter Reichthum eines Wassers an Elektricität verstehen, und welche Vorstellung sie mit dem Worte Elektricität verbinden, ist schwer zu begreifen. Die Wirkung der Elektricität auf das Wachsthum und die Entwickelung der Pflanzen ist ganz unbekannt, so wenig erforscht, wie die Bestandtheile des Thauwassers.

Kann man ernstlich von solchen unmündigen Kindern in der Wissenschaft der Naturforschung, in Chemie und Physik Aufschlüsse in Beziehung auf eine Naturerscheinung erwarten, kann man Weisheit aus ihren Geistesprodukten, aus ihren Büchern schöpfen?

Die erste Veranlassung zur Schrift des Herrn Dr. Gruber scheint mir eine unedle Absicht zu seyn; ich will es unerörtert lassen, ob sie gegen mich oder gegen Andere gerichtet ist. Die zweite Veranlassung ist ein Aufsatz von Sprengel in der allgemeinen landwirthschaftlichen Monatsschrift II. Bd. 2. Heft S. 171, den ich jetzt mit einigen Bemerkungen begleiten will. Ich verlasse Herrn Dr. Gruber, um den Mann, den er vertritt, für sich selbst sprechen zu lassen; ich hätte mich niemals entschliefsen können, Hrn. Sprengel, einem sonst verdienstvollen Mann, in den Ansichten entgegen zu treten, die er die seinigen nennt, um vor einem gröfseren Publikum den Beweis zu führen, wie schwach die Fundamente sind, die seine Theorien tragen; ich habe schon früher einige Proben seiner chemischen Kenntnisse mitgetheilt, auf welche ich, da sie aus der Schrift des Herrn Dr. Gruber, die ich für eine unreine Quelle halte, entnommen sind, keinen weiteren Werth lege.

Ich führe zuerst die Stellen aus meinem Buche an, die Herr Sprengel seiner Kritik unterwirft, und lasse meine Gegenbemerkungen folgen.

Seite 172 der angeführten Zeitschrift heifst es:

„„Zuerst will Herr Dr. Liebig nicht die ernährende „„Eigenschaft der Humussäure weder für sich, noch in ihren „„Verbindungen mit den Alkalien, der Kalk- und Talkerde „„anerkennen und stützt sich dabei auf deren geringe Lös„„lichkeit im Wasser, denn p. 9, heifst es:"" „Ein Theil „davon löst sich (nach Sprengel), in 2500 Th. Wasser, „sie verbindet sich mit *Alkalien*, Kalk- und Talkerde „und bildet damit Verbindungen *von gleicher Löslich*„*keit*." — „„Diese letztere Angabe ist nun durchaus un„„richtig, denn in meiner Chemie für Landwirthe findet „man, dafs sich das humussaure Ammoniak, Kali und Na„tron schon in ½ Theile Wasser löset und dafs zur Auf-

„lösung eines Theiles humussaurer Talkerde nur 160, also „nicht 2500 Theile Wasser erforderlich sind. Alsdann habe „ich auch Pflanzen (Zwiebeln) in mit humussaurem Ammo„niak ganz dunkelgefärbten Wasser gezogen, und da dieses „*täglich* heller wurde, so durfte ich wohl annehmen, die „Humussäure habe, sammt dem Ammoniak, zur Ernährung „der Pflanze gedient. Herr Prof. Hartig hat zwar mit „bloſser Humussäure Versuche angestellt, die verneinend „ausfielen, ich frage aber: klebte derselben vielleicht noch „die Schwefel- oder Salzsäure an, womit sie abgeschieden „wurde? — Im Uebrigen habe ich schon längst in meinen „Werken die Behauptung aufgestellt, daſs die Pflanzen „ihren meisten Kohlenstoff nicht der Humussäure des Bo„dens, sondern der Kohlensäure der Luft und des Bodens zu „verdanken haben. Die Humussäure, sagte ich ferner, wird „den Pflanzen hauptsächlich dadurch nützlich, daſs sie den„selben nicht allein Kalk-, Talk- und Alaunerde (von „welcher letzteren in Liebig's Werke gar nicht die Rede „ist, obgleich Lampadius gezeigt hat, daſs sie ein noth„wendiges Nahrungsmittel des Weizens sey), sondern auch „Eisen, Mangan und phosphorsaure Kalk- und Talkerde „zuführt. — Die Pflanzen können indeſs, auch ohne daſs „sie die geringste Menge Humus oder Humussäure im Boden „finden, sehr üppig wachsen, worüber ich im verflossenen „Sommer den *Beweis* geliefert habe.“

Eine rationelle Naturforschung setzt voraus, daſs, wenn man einer Materie eine Wirkung zuschreibt, daſs die Existenz dieser Materie unzweifelhaft bewiesen ist.

Ich gebe gerne zu, daſs Humussäure sich in Kalilauge und Ammoniak in reichlicher Menge löst, ich läugne aber die Existenz dieser Verbindungen als Salze, ich läugne gänzlich ihr Vorhandensein in den Bodenarten, auf welchen uncultivirte und cultivirte Pflanzen wachsen, aus dem ganz

einfachen Grunde, weil sie darin nicht dargethan werden können und von Niemanden dargethan worden sind.

Die Auflösungen aller dieser Salze sind braun und können mithin mit Leichtigkeit erkannt werden. Laugen wir Acker- oder Dammerde mit Wasser aus, so bekommen wir klare wasserhelle Flüssigkeiten, die keine Spur von Humussäure enthalten. Wären die humussauren Salze, welche Herr Sprengel als Bestandtheile des Bodens annimmt, wirklich darin enthalten, so müfste das Regenwasser davon aufnehmen, alle Quellwasser auf Wiesen und Feldern, alle unsere Brunnenwasser müfsten braun gefärbt wie Kaffee seyn. Jedermann weifs, dafs diefs nicht der Fall ist.

Der Saft einer Kartoffel, der Runkelrübe, der Traubensaft ist wasserhell, er färbt sich erst bei Berührung mit der Luft, der Saft der Birken, des Ahorns, die Thränen der Weinreben sind krystallklar, es werden also von den Wurzeln dieser Pflanzen keine braungefärbten Flüssigkeiten aufgenommen. Nehmen wir auf der andern Seite eine dunkelbraune Auflösung von humussaurem Ammoniak, Kalkerde, Bittererde, filtriren wir sie durch gute Dammerde oder durch gepulvertes, verfaultes Eichen- oder ein andres Holz, so sehen wir merkwürdiger Weise, die Flüssigkeit klar und farblos durchfliefsen, sie wird wie durch Kohle entfärbt; der Humus entzieht also dem Wasser die humussauren Salze und nimmt ihnen ihre Löslichkeit, d. h. die Fähigkeit von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen zu werden.

Stellen wir humussaures Ammoniak an die Luft, so entfärbt es sich durch Sauerstoffaufnahme, gleichgültig, ob wir eine Zwiebel darin wachsen lassen oder nicht.

Die Humussäure wird also weder für sich selbst von den Pflanzen aufgenommen, noch führt sie ihnen alkalische Basen zu.

Es ist sicher nicht ohne Interesse, bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Leser auf die Interpretationen des Herrn Dr. Gruber zu lenken, auf den Commentar zu Sprengel's Ansicht über die Wirkung des Humus. In der Anmerkung S. 28 sagt Gruber „„Da er (Sprengel) „„zugleich erwähnt, dafs sich bei diesen Versuchen etwas „„Kohle, aus der allmählich sich entfärbenden Flüssigkeit „„absetzt, so *dürfte* dieser Beitrag entweder in der bei der „„Verwesung der Humussäure *sich entwickelnden Kohlen-* „„*säure*, Wärme, Elektricität *u. s. w.* bestehen, oder die „„Förderung des Ernährungsprocesses durch den Act der „„Verwesung der Humussäure geschehen.“

Bis auf die Wörter *dürfte*, Wärme, Elektricität *u. s. w.* ist diese Interpretation meinem Buche entnommen. Wenn Jemand nun finden wird, was noch unter dem unterstrichenen *u. s. w.* gemeint ist, so wird Hr. Sprengel und Gruber, so wie es bei Reclamationen gewöhnlich ist, das gefundene, vorher nicht gekannte u. s. w. mit einigen Worten ausfüllen. Die Ansichten des Herrn Sprengel über Humussäure und Humus konnten nur in dem Vaterlande der Humussäure und des Humus aufgestellt und für allgemein gültig angenommen werden. Das Vaterland der Humussäure ist nämlich zufällig auch das Vaterland des Herrn Sprengel, es ist die Lüneburger Haide, wo Haide- und Moorboden 18—20 pCt. Humus und Humussäure enthalten. Diese Haide ist bekanntlich einer der unfruchtbarsten Länderstriche Deutschlands.

Was die Alaunerde betrifft, welche nach Lampadius ein nothwendiges Nahrungsmittel für den Weizen ist, so hat Berthier in der Asche von Weizenstroh keine Spur davon gefunden, und Herr Sprengel selbst ist der Meinung, dafs sie keine sehr grofse Rolle in Beziehung auf ihre Fähigkeit Weizen hervorzubringen, spielt; denn Seite 483 seiner Bodenkunde, Ausgabe von 1837, sagt er bei Ge-

legenheit der Analyse eines Bodens in der Gegend von Braunschweig, „„Wir sehen, wie wenig ein Boden, ein „„Thonboden zu seyn braucht, um dennoch sehr schönen „„Weizen hervorzubringen.““ Der Boden enthielt nehmlich nur 1 pCt. Thonerde.

In der Untersuchung von Lampadius ist der phosphorsaure Kalk, was so häufig geschieht, mit Thonerde verwechselt worden.

Pag. 43. sagt Liebig „die bloße Beobachtung einer Wiese, „eines Waldes ist unendlich mehr geeignet, über so einfache „Fragen zu entscheiden (über die der Pflanzen-Ernährung) „*als alle diese kleinlichen Versuche unter Glasglocken*; „anstatt einer Pflanze haben wir Tausende von Pflanzen, „dieß ist der einzige Unterschied; wenn wir die Beschaf„fenheit eines einzigen Cubikzolles ihres Bodens, wenn wir „die der Luft und des Regenwassers kennen, so haben wir „damit alle Bedingungen ihres Lebens in der Hand.“ — „„Stimme ich nun hiermit auch im Ganzen genommen über„„ein, so reicht ein Cubikzoll Boden doch noch nicht hin, „„„um uns über das Wachsen und Gedeihen der Pflanzen „„„Rechenschaft zu geben, denn wir müssen nicht allein die „„„Bestandtheile der *Oberfläche*, sondern auch die des *Un*„„„*tergrundes* an mehrern Stellen des Feldes kennen.““““(!!!)

„„Herr Liebig erklärt die Ernährung der Pflanzen nur „„„auf *rein chemische Weise* und daran thut er, meiner Mei„„„nung nach, nicht wohl, da der *Chemismus* dem *Organis*„„„*mus*, bis zu einem gewissen Grade, untergeordnet ist.““““

Pag. 50 heißt es: „Blausäure und Wasser enthalten die „Elemente von Kohlensäure, Ammoniak, Kleesäure, Ameisen„säure, Melam, Ammelid, Azulmin, Allantoin, Ammelin „u. s. w. Wir alle wissen, daß diese genannten in ihrer

„Zusammensetzung unendlich verschiedenen Stoffe aus Blau-
„säure und Wasser, in *chemischen* Metamorphosen der man-
„nigfaltigsten Art, wirklich gebildet werden können. Der
„ganze Prozefs der Ernährung der Organismen läfst sich
„durch die Betrachtung einer einzigen dieser Metamorpho-
„sen zur Anschauung bringen.“ — Und ferner p. 53: „Man
„darf sich durch den Popanz der Lebenskraft nicht abhalten
„lassen, den Proceſs der Metamorphose der Nahrungsmittel
„und in ihrem Zusammenhang der Assimilation der Orga-
„nismen in dem *chemischen* Gesichtspunkte zu betrachten,
„um so mehr da man weifs, wie erfolglos, wie aller An-
„wendung unfähig die bis jetzt gewählten blieben.“ —
„„Herr Liebig möge es doch nun aber auch einmal ver-
„„suchen, Blausäure, Kleesäure, Melam u. s. w. *ohne Zu-*
„„*hülfenahme* eines andern organischen oder mit Leben
„„begabten Körpers zu erzeugen, denn so lange ihm dieses
„„nicht gelingt, ist er auch wohl nicht berechtigt, ganz
„„und gar dasjenige an die Seite zu setzen, was wir *Le-*
„„*benskraft* in den verschiedenen organischen Gebilden
„„der Pflanzen und Thiere nennen. Was die Elemente in
„„der Kleesäure, Ameisensäure u. s. w. zusammenhält, ist,
„„meiner Meinung nach, das Leben, nicht aber die chemi-
„„sche Kraft. Herr Liebig sagt dagegen „den Ausdruck:
„„*Lebenskraft* mufs man vorläufig für gleichbedeutend
„„mit dem halten, was die Medicin *specifisch* oder *dy-*
„„*namisch* nennt; Alles ist specifisch, was man nicht er-
„„klären kann und dynamisch ist die Erklärung von Allem,
„„was man nicht weifs.““

Ich verweise Herrn Sprengel auf die neuern Lehr-
bücher der Chemie, aus denen er erfahren kann, dafs man
Kleesäure, Ameisensäure, Blausäure, ohne Zuhülfenahme
eines mit Leben begabten Körpers erzeugen kann. Dafs die
Elemente der ebengenannten Verbindungen durch die Lebens-

kraft und nicht durch chemische Kräfte zusammengehalten werden, wird man sehr merkwürdig als die Ansicht eines Mannes hier ausgesprochen finden, welcher Ansprüche auf Kenntnisse in der Chemie macht.

Pag. 56. „Im Allgemeinen erschöpft keine Pflanze in „ihrem Zustande der normalen Entwickelung den Boden, *in „Beziehung auf seinen Gehalt von Kohlenstoff*; sie macht „ihn im Gegentheil reicher daran. Wenn aber die Pflanzen „dem Boden den empfangenen Kohlenstoff wieder geben, „wenn sie ihn daran reicher machen, so ist klar, dafs die„jenige Menge, die wir in irgend einer Form bei der Erndte „dem Boden nehmen, dafs diese ihren Ursprung der At„mosphäre verdankt. Die Wirkung des Humus geht auf „eine klare und unzweideutige Weise aus dem Vorhergehen„den hervor. Der Humus ernährt die Pflanzen nicht, weil „er in löslichem Zustande von derselben aufgenommen und „als solcher assimilirt wird, sondern weil er eine langsame „und andauernde Quelle von Kohlensäure darstellt, welche „als das Hauptnahrungsmittel die Wurzeln der jungen Pflanze „zu einer Zeit mit Nahrung versieht, wo die äufsern Or„gane der atmosphärischen Ernährung fehlen." — „„Unge„„fähr dasselbe habe ich schon früher gesagt; indefs bin „„ich doch auch der Meinung und stütze mich dabei auf „„meine Versuche, dafs der Humus oder die Humussäure „„auch für sich zur Ernährung der Pflanzen vieles beiträgt. „„Ich fand, dafs ein Boden, der vier Jahre lang hinterein„„ander grün abgemähte Wicken trug, *jährlich* ½ pCt. Hu„„mus verlor und schlofs daraus, dafs, da, wie Versuche „„uns gelehrt, die Pflanzen den meisten Kohlenstoff mittelst „„ihrer Blätter aus der Atmosphäre erhalten, diefs ½ pCt. „„Humus in *Kohlensäure* verwandelt, sich gröfstentheils „„verflüchtigt haben, oder mit dem Regenwasser in die „„Tiefe gezogen seyn müsse. Weil nun aber die Verwand-

„„lung des Humus in Kohlensäure nur unter dem Zutritt „„des atmosphärischen Sauerstoffs erfolgen kann, so geht, „„wie ich auch schon früher bemerkt habe, daraus hervor, „„wie nachtheilig es wirken muſs, wenn die leichten, schon „„dem Sauerstoffe der Luft so zugänglichen Sandbodenarten „„durch häufige Bearbeitung zu sehr gelockert werden. — „„Reicher an Humus wird übrigens der Boden bei Nicht- „„wegschaffung der Pflanzen besonders dann, wenn sich ein „„Humus bildet, der viel Wachs und Harz enthält, indem „„diese beiden Körper den Zutritt des Sauerstoffs verhin- „„dern. In Wäldern bildet sich dagegen so viel Humus „„weil Licht und Luft abgehalten werden und weil der „„Boden nicht angerührt wird.““

Wenn der Boden durch die Pflanzen an Kohlenstoff nicht reicher wird und jährlich ½ pCt. Humus verliert, woher kommt es denn, daſs der Boden aus Mähren, dessen Analyse (Bodenkunde S. 554) Sprengel gemacht und mitgetheilt hat, noch über 2½ pCt. Humus, Humussäure und organische Substanzen enthielt. Dieser Boden ist seit 160 Jahren nicht gedüngt und nie gebracht worden, es ist ihm also kein Kohlenstoff zugeführt worden und dennoch hat er seit dieser langen Zeit die allerschönsten Früchte getragen; Berzelius fand in einem Boden in Schweden, der seit undenklichen Zeiten ungedüngt die schönsten Früchte liefert, nahe an 7 pCt. organische Bestandtheile. Wo sind diese, kann man fragen, hergekommen? (Bodenkunde S. 576.)

Pag. 58. „Man kann in ausgeglühtem (etwas ausge- „waschenem) Kohlenpulver Pflanzen zur üppigsten Ent- „wickelung, zum Blühen und zur Fruchtbildung bringen, „wenn sie mit Regenwasser feucht erhalten werden. Die „Holzkohle ist der unveränderlichste, indifferenteste Körper, „den man kennt, das *Einzige*, was sie der Pflanze von ihrer „eignen Masse abgeben *kann*, ist Kalk- oder Kieselerde.“ —

„„Enthält denn die Holzkohle nicht alle Mineralkörper, die „„wir in der Asche derselben finden? Warum sollte sie „„also nicht auch Kali, Gyps, phosphorsaure Kalkerde u. s. w. „„an die Pflanzen bei ihrer Zersetzung abgeben. Die Holz„„kohle geht indefs so langsam in Zersetzung über, dafs die „„Pflanzen weder von der Kiesel- und Kalkerde, noch von „„der Talkerde und dem Kali Nutzen haben.““, „Herr Lie„big sagt dagegen pag. 59: Sie (die Pflanzen) kommen „aber in Kohlenpulver unter den gewöhnlichen Verhältnissen, „wenn sie, anstatt mit Regen- oder Flufswasser, mit reinem „destillirtem Wasser begossen werden, nicht zur Fruchtbil„dung. Das Regenwasser mufs deshalb noch eine Bedin„gung des Lebens der Pflanzen in sich schliefsen, und wir „werden sehen, dafs diese in einer Stickstoffverbindung „(kohlensaures Ammoniak) besteht, bei deren Ausschlufs „der *Humus* und die *Kohle* ihren Einfluss auf die Vegeta„tion gänzlich verlieren.“ — „„Das Regen- und Flufswasser „„versorgt die Pflanzen zur Körnerbildung aber nicht allein „„mit einem stickstoffhaltigen Körper, sondern auch mit „„Gyps, Kochsalz, Talkerde u. s. w. (vergl. die Analyse „„des Regenwassers in Hinterpommern Bd. I. Heft 1 und 3.) „„Aller Humus oder Moder enthält dagegen immer, wenn „„auch oft nur geringe Mengen Stickstoffverbindungen, wäh„„rend ihm gar häufig mehrere mineralische Körper, um „„Körner hervorbringen zu können, fehlen.““

„Herr Liebig sagt pag. 70 weiter: Die genauesten und „mit aller Sorgfalt in dem hiesigen Laboratorium angestell„ten Versuche haben den Ammoniakgehalt des Regenwassers „aufser allen Zweifel gestellt; er ist bis jetzt nur deshalb „*aller Beachtung* entgangen, *weil Niemand daran gedacht „hat*, in Beziehung auf seine Gegenwart eine Frage zu stel„„len.“ — — „„Hiermit bitte ich, dasjenige zu vergleichen, „„was ich darüber schon im Jahr 1831 im Bd. I. p. 220

„„meiner Chemie erwähnte. Es heifst nämlich daselbst:
„„In Lösung hält das Regenwasser nach Brande, Marcet,
„„Bischoff und Zimmermann sehr häufig Salpetersäure,
„„Schwefelsäure, Salzsäure, schwefelsaures Natron, Gyps,
„„Kochsalz, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlortalcium und
„„*Ammoniaksalze*.“ Dafs das Regenwasser Ammoniak ent-
„„halten müsse, konnte man schon a priori behaupten, in-
„„dem jedem Chemiker bekannt ist, dafs bei allen Fäulungs-
„„prozessen stickstoffhaltiger organischer Körper Ammoniak
„„als Gas entweicht.““

Was den Ammoniakgehalt des Regenwassers betrifft, den Sprengel schon 1831 gekannt hat, so verweise ich auf S. 224.

In wiefern das Regenwasser Gyps neben kohlensaurem Ammoniak enthalten kann, mufs uns Herr Sprengel erklären. Unter Gyps mufs, so kommt es mir wenigstens vor, Herr Sprengel etwas anderes, als den schwefelsauren Kalk gemeint haben, den man in Deutschland und in allen Ländern mit Gyps bezeichnet; ich werde diefs durch andere Beispiele zu belegen suchen. Vorläufig möchte es von Interesse seyn, zu erfahren, warum Herr Sprengel in dem Moorboden in der Nähe von Aurich (Bodenkunde S. 502) keinen Gyps, kein Kali, Natron, Chlor und Mangan gefunden hat, da diesem Boden jährlich 64 Pfd. von diesen Stoffen, seiner Meinung nach, durch das Regenwasser zugeführt werden. Diefs macht in tausend Jahren keine Kleinigkeit aus, dasselbe kann von dem unfruchtbaren Sand der Dünen und dem Pochsand (dieselbe Seite) gefragt werden.

„„Die Antwort findet sich auf Seite 505 (Bodenkunde);
„„in einer Anmerkung sagt nämlich Sprengel: Da mit
„„dem Regenwasser fortwährend Chlor als Kochsalz in den
„„Boden gelangt, wie kommt es da, dafs durch die che-
„„mische Analyse (in manchem Boden keine Spur) in andern
„„so wenig gefunden wird? — Die Antwort ist: Theils

„„zieht das Kochsalz in die Tiefe, theils dunsten die Pflan-
„„zen mittelst ihrer Blätter das Chlor, was sie mit den
„„Wurzeln aufgenommen haben, wieder aus.““

Auf einem Boden, welcher ganz unfruchtbar ist, geht also das Kochsalz in die Tiefe, und auf anderm dunstet das Chlor durch die Blätter aus. Diefs ist eine der merkwürdigsten Entdeckungen, welche die Naturforscher in Erstaunen setzen wird. Das Chlor, was die Pflanzen augenblicklich tödtet, was die solidesten Pflanzenfarben bleicht und zerstört, dieses Chlor dunstet durch die Blätter aus. Man kann hier fragen, wo denn das Natrium des Kochsalzes geblieben ist?

Auch bei den stärksten Regengüssen dringt das Wasser nicht tiefer in die Erde, als 3 — 3½ Fufs, bis zu dieser Tiefe sammelten sich also alle Salze, welche das Jahr hindurch dem Boden durch Regenwasser zugeführt werden. Die Ursache der Unfruchtbarkeit mancher Bodenarten mufs also wohl in etwas anderm liegen.

Im Eingang ist gesagt, dafs die Kohle aufser Kalk nichts an die Pflanzen abgebe, anstatt Kalk soll es in meinem Buche Kali heifsen, das k ist ein Druckfehler, der in der zweiten Auflage des Buchs verbessert ist.

Pag. 74. behauptet Herr Liebig: „Der animalische „Dünger wirkt, wie später gezeigt werden soll, *nur* durch „„Ammoniakbildung.“ — — „„Nach dieser Ansicht kämen „„also die übrigen darin befindlichen Körper, als Kali, Gyps, „„phosphorsaure Kalk- und Talkerde u. s. w. gar nicht „„in Betracht und dennoch ist er der Meinung, dafs sie „„sämmtlich zu den Nahrungsmitteln der Pflanzen gehören.

„In Uebereinstimmung hiermit heifst es pag. 78 weiter: „Ein unbenutzter Haufen Dünger würde ihm (dem Land-„wirth) nicht mehr als seinen Nachbarn zu Gute kommen, „nach einigen Jahren würde er an seinem Platze die kohlen-

„haltigen Ueberreste der verwesenden Pflanzentheile, aber „in ihnen *keinen Stickstoff* mehr finden. *Aller* Stickstoff „würde daraus in Form von kohlensaurem Ammoniak ent„wichen seyn.“ — „„Dem ist nun aber in der That nicht „„so, denn der selbst sehr lange liegen gelassene Dünger „„enthält ausser *humussaurem Ammoniak* noch viele andere „„düngende Körper, es sey denn er wäre dünn ausgebreitet, „„fortwährend der Wasserauslaugung ausgesetzt gewesen. „„Dafs die im Miste sich immer erzeugende Humussäure „„einen Theil des Ammoniaks chemisch bindet, ist Herrn „„Liebig entgangen, wie er denn überhaupt das humus„„saure Ammoniak und dessen Eigenschaften gar nicht zu „„kennen scheint; denn wäre dieses der Fall, so würde er „„auch nicht behaupten, dafs das meiste mit dem Regen„„wasser niederfallende Ammoniak wieder verdunste; das„„selbe wird vielmehr, wo Humus im Boden ist, und wo „„wäre dieses nicht der Fall, chemisch durch die Humus„„säure gebunden.““

Herr Sprengel hat mich hier offenbar absichtlich mifsverstanden. In dem Kapitel meines Buchs, wo von dem Ursprung des Stickstoffs die Rede ist, werden die thierischen Exeremente als stickstoffhaltige Materien besprochen, die in Beziehung auf ihren Stickstoffgehalt nur durch Ammoniakbildung wirken. In dem letzten Kapitel über Wechselwirthschaft ist sehr weitläufig von der Wirkung der andern Bestandtheile die Rede.

Pag. 80. spricht sich Herr Liebig folgendermafsen aus: „Die so in die Augen fallende Wirkung des Gypses auf die „Entwickelung der *Grasarten* (soll wohl heifsen Kleearten; „denn die Gräser haben bekanntlich keinen sehr auffallenden „Nutzen vom Gypsen, wonach denn auch dasjenige zu be„richtigen ist, was pag. 81. behauptet wird, dafs nämlich „der Ertrag einer Wiese durch Anwendung von 4 Pfund

„Gyps um 100 Pfund Futter zunehme), die gesteigerte „Fruchtbarkeit und Ueppigkeit einer Wiese, die mit Gyps „bestreut ist, sie beruht *auf weiter nichts*, als auf der Fi- „xirung des Ammoniaks der Atmosphäre, auf der Gewinnung „von derjenigen Quantität, die auf nicht gegypstem Boden, „mit dem Wasser wieder verdunstet wäre. Das in dem „Regenwasser gelöste kohlensaure Ammoniak zerlegt sich „mit dem Gypse auf die nämliche Weise, wie in den Sal- „miakfabriken, es entsteht lösliches, nicht flüchtiges schwe- „felsaures Ammoniak und kohlensaurer Kalk. Nach und „nach verschwindet aller Gyps, aber seine Wirkung hält an, „so lange noch eine Spur davon vorhanden ist.“ — „„Herr „„Liebig behauptet hier Dinge, die sich ganz anders ver- „„halten. Die geringe Menge des mit dem Regenwasser in „„den Wiesenboden gelangenden Ammoniaks, verbindet sich „„nämlich mit der vorhandenen Humussäure und der Gyps „„wirkt, in Wasser aufgelöst, ganz für sich, denn dafs er „„dieſs thut, geht daraus hervor, dafs in Gypswasser ein- „„gequellte Erbsen anfänglich bei weitem üppiger als dieje- „„nigen Erbsen wachsen, welche nur in destillirtem Wasser „„eingequellt worden sind. Ferner ist es Thatsache, dafs „„in trockener Zeit, wo also kein Ammoniak in den Boden „„durch Regenwasser gelangt, der Gyps besser als bei häu- „„figem Regen wirkt; und endlich weifs auch jeder Land- „„wirth, dafs das Gypspulver gerade dann am besten wirkt, „„wenn es auf die Blätter der Pflanzen gestreut wird, indem „„nun der Gyps, im Thauwasser aufgelöst, am schnellsten „„in diejenigen Pflanzenorgane gelangt, wo dessen Assimila- „„tion vor sich geht. Herr Liebig wird nun wohl behaup- „„ten, das Thauwasser enthalte gleichfalls kohlensaures Am- „„moniak, allein auch zugegeben, dafs dieses der Fall ist, „„so beträgt es doch niemals so viel, dafs dadurch eine „„bedeutende Menge Gyps eine Zerlegung erleiden könnte.

„„Weshalb übrigens das schwefelsaure Ammoniak ein so „„vortreffliches Düngungsmittel ist und weshalb es schneller „„und oft auch besser als der Gyps wirkt, habe ich schon „„in meiner Chemie und Düngerlehre auseinander gesetzt.““

Das Vorhergehende mag als Beispiel gelten, wie weit eine Vorstellung, an die man sich einmal gewöhnt hat, den Verstand verfinstern kann. Es ist wieder die Humussäure, welche in Beziehung auf das Regenwasser die Hauptrolle übernehmen muss; es entsteht also humussaures Ammoniak aus der Humussäure des Bodens und aus dem Ammoniak des Regenwassers, der Gyps wird von der Pflanze als Gyps aufgenommen. Nach Sprengel (Kastner's Archiv. 7er und 8er Band) zerlegt aber das humussaure Ammoniak den salzsauren Kalk und demzufolge noch leichter den schwefelsauren. Es kann also in der That nur schwefelsaures Ammoniak sich bilden.

Dass Erbsen, in Gypswasser eingeweicht, anfänglich bei weitem üppiger als andere wachsen, die in destillirtem Wasser eingequellt worden sind, ist ein schwaches Argument für eine theoretische Ansicht. Was wirkt nun in dem Gyps, ist es der Kalk? ist es die Schwefelsäure?

Ich lasse hier Herrn Gruber sprechen, welcher als Interpret der Ansichten des Herrn Sprengel aufgetreten ist.

S. 30 seiner Schrift sagt Herr Gruber „„dass es ohne „„Zweifel die Schwefelsäure ist, von welcher die Pflanzen „„Nutzen ziehen, erkennt man daran, dass auch andere „„schwefelsaure Salze, *schwefelsaures Eisen* in geringer „„Menge, sehr günstig auf das Pflanzenwachsthum wirken, „„so wie, dass der Gyps selbst auf Kalkboden gute Dienste „„leistet, endlich noch dadurch, dass man durch Ueberstreuen „„mit Schwefel und mit Schwefelcalcium denselben Zweck „„zu erreichen im Stande zu seyn scheint. Der Gyps wirkt

„„jedoch nur gut in feuchten warmen Jahren, da ihn dann „„das Wasser nicht nur in die Pflanzen überführt, sondern „„die warme Sonne auch die Assimilation der Schwefelsäure „„vollbringen hilft.““

Dem Ausspruch Sprengel's nach (s. S. 238) wirkt der Gyps nur zur trockenen Jahreszeit, nach der authentischen Interpretation von Gruber nur in feuchtem warmem Wetter. Schwarz und weifs, wie man es haben will. Schwefel und Schwefelcalcium tödtet die Pflanzen; wie es sich mit dem schwefelsauren Eisenoxydul verhält, wird uns Hr. Sprengel sagen:

Bei Gelegenheit der Analyse eines Bodens, auf dem die Esparsette nach drei Jahren gänzlich ausgeht, bemerkt Hr. Sprengel S. 489 seiner Bodenkunde:

„„Das Resultat der Analyse gab hinlängliche Auskunft „„über das Mifsrathen der Esparsette, denn der Boden ent„„hielt über 1 pCt. Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, „„welches, da es sehr leicht im Wasser löslich ist, die „„Pflanzen vergiftet, und weil der Boden keinen Kalk ent„„hält, der den Eisenvitriol zerlegt.““ Dieses lösliche Salz geht also nicht wie das Kochsalz in die Tiefe.

Die Schwefelsäure thut es ferner nach Sprengel nicht allein, sondern sie mufs mit Kalk verbunden seyn. Der unfruchtbare Pochsand von Hildesheim (S. 502) enthält 1,536 Gyps, allein Gyps thut es hier auch nicht, denn es fehlt an Humus.

Die Frage, ob der Gyps als Gyps auf die Vegetation wirkt, wird durch das Folgende noch verwirrter erscheinen:

„„Ein Boden nämlich (S. 478 u. 474 Bodenk.) in der Nähe „„von Braunschweig, der seiner Lage wegen sehr feucht „„ist, erlangt eine gröfsere Fruchtbarkeit durch die Düngung „„mit Seifensiederasche, besonders wachsen sehr gut darnach „„Erbsen, Klee und Bohnen, was sich hinlänglich dadurch „„erklärt, dafs er sehr wenig Kalk und Talkerde und nur

„„Spuren von Mangan und Schwefelsäure) enthält. Die „„Seifensiederasche nämlich enthält nicht nur viele Kalk- „„und Talkerde, sondern auch stets viel Gyps und eine „„nicht unbeträchtliche Menge Mangan.““

Die Seifensiederasche enthält aber niemals Gyps, sie kann unter keinerlei Umständen schwefelsauren Kalk enthalten, aus dem ganz einfachen Grunde, weil dieses Salz neben kohlensaurem Kali (dem Hauptbestandtheil der Asche) nicht bestehen kann, und weil der ätzende Kalk das schwefelsaure Kali nicht zerlegt, was man sehr leicht daran sieht, dafs sich beim Concentriren von Aetzlauge, unter allen Umständen eine Krystallisation von schwefelsaurem Kali absetzt.

Ein Boden, der also nur Spuren von Schwefelsäure und Kalk enthält, bringt schöne Ernten von Klee hervor, welcher nach Sprengel ohne Gyps nicht gedeiht, wenn man ihn mit Seifensiederasche düngt, die unter keinerlei Umständen Gyps enthält.

Die Seifensiederasche kann aber unausgelaugtes, schwefelsaures Kali enthalten und seiner Schwefelsäure könnte die Wirkung zugeschrieben werden. Herr Sprengel giebt uns aber hierüber Aufschlufs (Seite 481 Bodenkunde). Eine Seifensiederasche bestand aus:

Kieselerde	27,080
Thonerde	0,160
Eisenoxyd	0,250
Manganoxyd	1,840
Kalk	35,840
Magnesia	1,400
Kali	0,240
Natron	0,160
Phosphorsäure	3,500
Schwefelsäure	0,160
Kohlensäure	29,500
Chlor	0,030
	102,000.

100 Gran trockene Seifensiederasche, welche der Analyse unterworfen werden, geben mithin etwas mehr als den zehnten Theil eines Grans an Schwefelsäure, und wenn auf einem Magdeburger Morgen Landes 40 Ctr. bei 100° getrocknete Seifensiederasche verbreitet werden, die etwa 80 Ctr. feuchter Asche entsprechen, so hat man damit 6 Pfd. Schwefelsäure zugeführt, von welcher auf jeden Quadratfuss Oberfläche 1 Gran kommt. Ob diess hinreicht, um die ausgezeichnete Wirkung der Seifensiederasche zu erklären, mögen erfahrne Landwirthe entscheiden, keines Falls liegt sie in schwefelsaurem Kalk (Gyps).

„„Nun führt Herr Liebig die Basen beider Aschen-„„arten auf, setzt aber bei der von Allevard ganz willkühr-„„lich den Sauerstoffgehalt für Kali und Natron (die Ber-„„thier nicht geschieden, sondern zusammen aufgeführt „„hat) mit 3,42 an, während er doch, je nachdem mehr „„Kali oder mehr Natron in der Asche vorkam, niedriger „„oder höher seyn konnte, denn das Kali besteht aus „„83,071 Kalium und 16,929 Sauerstoff, während das Natron „„aus 74,70 Natrium und 25,30 Sauerstoff zusammen gesetzt „„ist. Da also die Folgerungen, welche Herr Liebig „„daraus zieht, auf einer unrichtigen Voraussetzung beruhen, „„so lasse ich das Weitere darüber weg.

„„Das, was ich gegen Herrn Liebig's Annahme, *die „„Basen können sich einander vertreten*, indem es nur auf „„die Sauerstoffmengen derselben ankomme, vorzubringen „„habe, ist Folgendes: 1) die Analyse der Fichten-Aschen „„wurde vom Herrn von Saussure zu einer Zeit vorge-„„nommen, wo man noch kein ganz sicheres Verfahren „„kannte die Talkerde genau abzuscheiden, wenn er also „„in der Asche der Fichten vom Mont La Salle diesen „„Körper nicht fand, so ist deßhalb noch nicht anzuneh-„„men, daß er auch wirklich nicht darin enthalten war

„„2) Ich habe sowohl die Asche des Fichtenholzes als auch „„die anderer Nadelhölzer chemisch untersucht, fand aber „„in allen Talkerde. 3) Früher, wie sich vielleicht diejenigen noch erinnern werden, welche die allmählige Entwickelung meines Systems beobachteten, war ich zwar „„gleichfalls einmal der Meinung, dafs sich die Basen Kalk, „„Talk, Kali und Natron bei der Vegetation wohl einander „„in ihrer Wirkungsweise vertreten können, indefs überzeugte ich mich durch eigens darüber angestellte Versuche sehr bald, dafs dieses nicht möglich sey. Versuchte „„ich z. B. Buchweizen auf Boden zu bauen, der durchaus „„*kein* Kali enthielt, so kam er gar nicht auf, mochte der „„Boden auch noch so viel Kalk, Talk und Natron enthalten. Aber auch überall in der Natur wird der von Herrn „„Liebig aufgestellte Satz widerlegt. Der Wein wächst „„z. B. nur da gut, wo der Boden viel Kali enthält, aus „„welchem Grunde denn auch das kalireiche Weinlaub ein „„so gutes Düngungsmittel für die Reben ist. Die kali„„reichsten wildwachsenden Pflanzen kommen niemals auf „„Kreideboden vor, die Fumaria- und die Artemisia-Arten, „„das Tanacetum und andere viel Kali bedürftige Pflanzen, „„stehen defshalb auch immer nur an solchen Orten, wo „„ihnen der Boden sehr viel Kali darzubieten hat. Wir „„sehen, dafs der Flachs, der viel Talkerde zu seiner vollkommenen Entwickelung bedarf, nur auf solchen Boden„„arten gut gedeihet, die reich an Talkerde sind, und eine „„Düngung mit Kalk nutzt ihm nichts, sofern es dem Bo„„den an der erforderlichen Menge Talkerde fehlt, was „„gewifs anders seyn würde, wenn Kalk- und Talkerde sich „„bei der Vegetation einander vertreten könnten, u. m. dgl.

„„Herr Liebig führt als Beweis für seine Ansicht „„nun noch pag. 92 an, dafs nach Cadet der Same von „„Salsola Kali, in gewöhnliche Gartenerde gesäet, eine Pflanze

„„gebe, welche Kali und Natron enthalte und dafs der „„Saame der letztern schon eine Pflanze liefere, worin sich „„blos *Spuren* von Kochsalz vorfinden. Hiergegen mufs „„ich bemerken, dafs die Salsola Kali, am Meerstrande „„gewachsen, gleichfalls schon Kali enthält und dafs sie, „„in Gartenerde gesäet, weil diese für sie zu wenig Natron „„oder Kochsalz enthält, sehr kümmerlich wächst, ja meist „„ausgeht; bestreut man dagegen den Boden mit Kochsalz, „„so wächst sie augenblicklich besser, als Beweis, dafs „„sie durchaus das Natron zu ihrem vollkommenen Ge- „„deihen in grofser Menge verlangt. — Könnten endlich „„die Basen *Kalk*, *Talk*, *Natron* und *Kali* einander bei „„der Vegetation vertreten, so müfste der kalisrme Bruch- „„boden nach einer schwachen, noch mehr nach einer star- „„ken Düngung mit Kalk sehr fruchtbar werden, beides „„ist aber bekanntlich nicht der Fall, er wird nur frucht- „„bar, wenn man ihn mit *kalireicher* Holzasche, oder mit „„anderen viel Kali enthaltenden Materialien z. B. Sand, „„welcher viel Feldspathfragmente enthält, düngt, wobei „„jedoch auch die Kieselerde des Sandes oder der Asche „„die Fruchtbarkeit des Bodens befördern hilft.““

Pag. 96. „Alle Grasarten, die Equisetaceen z. B., ent- „halten eine grofse Menge Kieselsäure und Kali abgelagert „in dem äufseren Saum der Blätter und in dem Halm, als „saures kieselsaures Kali; auf einem Getreidefelde ändert „sich der Gehalt an diesem Salze nicht merklich, denn es „wird ihm in der Form von Dünger, als verwes'tes Stroh, „wieder zugeführt.“

„Ganz anders stellt sich dieses Verhältnifs auf einer „Wiese; *nie* findet sich auf einem kalisrmen Sand- oder „*remem* Kalkboden ein üppiger Graswuchs, denn es fehlt „ihm ein für die Pflanze *durchaus unentbehrlicher* Bestand- „theil. Basalte, Grauwacke, Porphyr geben unter gleichem

„Verhältnisse den besten Boden zur Wiese ab, eben weil „sie reich an Kali sind.“ — „„Wie reimt sich nun diese „„Behauptung mit dem vorhin aufgestellten Satze, dafs „„sich die Basen bei der Vegetation einander sollen ver„„treten können, ein *reiner Kalkboden* enthält doch wohl „„Base genug!?““

Weiter heifst es pag. 97.: „Werden die Wiesen hinge„gen von Zeit zu Zeit mit Asche, selbst mit *ausgelaugter* „Seifensiederasche überfahren, so kehrt der üppige Gras„wuchs zurück. Mit dieser Asche haben wir aber der Wiese „*nichts weiter*, als das fehlende Kali zugeführt.“ — „„Diese „„letztere Annahme ist durchaus unrichtig; denn so viele „„Seifensiederaschearten ich auch untersuchte, so fand ich „„doch immer nur eine sehr geringe Menge freies, oder „„mit Kieselerde verbundenes Kali darin. Wirkt die Seifen„„siederasche günstig, so rührt dieses stets von ihrem „„Gehalt an kohlensaurer und ätzender Kalkerde, Gyps, „„phosphorsaurer Kalk- und Talkerde her. Ausführlicher „„findet man dieses in meiner Düngerlehre erörtert.““

Was ich hier über die Vertretung alkalischer Basen und über Sättigungscapacität gesagt habe, ist von Herrn Sprengel theilweise absichtlich, theilweise ohne seine Schuld, nicht verstanden worden.

Ich berühre im Vorbeigehen die Bescheidenheit des Hrn. Sprengel, mit welcher Herr de Saussure eines Fehlers bezüchtigt wird, weil er so ungeschickt war, in der Asche einer Fichte, die auf einem Boden wuchs, worin die Talkerde fehlte, keine Talkerde zu finden, während doch Herr Sprengel viele Fichtenaschen untersucht hat, in denen sie enthalten war.

Zum besseren Verständnifs will ich versuchen, in Beziehung auf meine Ansicht über die Vertretung von

alkalischen Basen mich deutlicher zu machen, als diefs in meinem Buche vielleicht der Fall war.

In den Aschen verschiedener Pflanzen finden sich auf gleiche Gewichte, sehr ungleiche Mengen alkalischer Basen, von Kalk, Bittererde, Kali, Natron; der gröfste Kalkgehalt ist begleitet von dem kleinsten Bittererdegehalt, mit der Zunahme der Bittererde nimmt der Kalk und das Kali ab. Es giebt Aschen, die keine Bittererde enthalten. Wenn alkalische Basen für das Leben der Pflanzen nothwendig sind, so giebt es für diese Thatsache keine andere wissenschaftliche Erklärung, als eine gegenseitige Vertretung, und in der That, so weit man Untersuchungen darüber gemacht hat, zeigt der unveränderliche Sauerstoffgehalt der alkalischen Basen, dafs eine wirkliche Vertretung stattgefunden hat, ganz ähnlich, wie diefs in zahllosen andern Fällen beobachtet worden ist. Diese Erklärung bezieht sich also auf specielle Fälle, wo diese Vertretung wirklich statt gefunden hat, sie bezieht sich auf gewisse Pflanzen, in denen diese Vertretung unbeschadet ihrer Entwickelung statt finden kann.

Ein ganzes Kapitel meines Buches, was Herr Sprengel ignorirt, ist der Auseinandersetzung gewidmet, warum gewisse Pflanzen nicht ohne bestimmte Basen sich entwickeln können und dafs ihre Existenz gerade an das Vorhandenseyn dieser und keiner andern Basis geknüpft ist, ich habe eine grofse Menge von Beispielen angeführt, um zu beweisen, dafs Getreidearten auf einem Boden nicht gedeihen, der kein Kali enthält, dafs der Weinstock nur auf einem kalihaltigen Boden fortkommt etc. es ist nicht nöthig hinzuzufügen, dafs für diese Art von Pflanzen an eine Vertretung des Kalis durch Kalk nicht gedacht werden kann, dafs es mir nicht in den Sinn kommen konnte, eine solche Behauptung aufzustellen, welche durch meine ganze Ansicht über

die Ursache der Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels widerlegt wird.

Unter Sättigungscapacität einer Säure versteht man die unveränderliche Sauerstoffquantität, welche eine Basis enthält, die sich mit 100 Theilen irgend einer Säure verbindet. Nach Sprengel's Bestimmungen verbinden sich 100 Theile Humussäure in ihren neutralen Salzen mit 7,66 Kali und 7,96 Kalk. Nach den Gesetzen der Proportionslehre müssen beide Basen eine gleiche Sauerstoffquantität enthalten, denn die Sättigungscapacität einer Säure ist eine unveränderliche Gröfse. Nun enthalten 7,66 Kali 1,18 Sauerstoff, und 7,94 Kalk 2,21 Sauerstoff. Was ist nun die Sättigungscapacität der Humussäure?

Wenn in Berthiers Analysen der beiden Tannenaschen angenommen wird, dafs die Asche nur Kali enthält, so ist der Sauerstoffgehalt um 0,31 pCt. kleiner und um ebensoviel gröfser, wenn man voraussetzt, es sey Natron gewesen. Dieser Unterschied ändert in keiner Weise den Schluss, den ich daraus gezogen habe.

Ich habe oben die Analyse einer Seifensiederasche angeführt, worin er an Kali und Natron zusammen ½ pCt. gefunden hat; warum ist nun dieser Gehalt an Alkali in seinen Augen so klein? — gewifs nur, um die günstige Wirkung dem Gyps zuschreiben zu können, der nicht darin enthalten ist.

Mit dem Kaligehalt der Seifensiederasche verhält es sich, wie seine Bemerkungen zu dem Folgenden:

Pag. 152 heifst es: „Bepflanzen wir einen Boden mehrere Jahre hintereinander mit verschiedenen Gewächsen, „von welchen die erste in dem Boden die anorganischen „Bestandtheile zurücklässt, welche die zweite, diese wieder, „wen die dritte bedarf, so wird er für diese drei Pflanzengattungen fruchtbar seyn.

„Wenn nun die erste Pflanze z. B. Weizen ist, welcher

„die grofste Menge kieselsaures Kali consumirt, während „die auf ihn folgenden Pflanzen nur geringe Mengen Kali dem „Böden entziehen, wie Leguminosen, Hackfrüchte etc., so wird „man nach dem vierten Jahre wieder Weizen mit Vortheil „bauen können, denn während dreier Jahre ist der Boden durch „die Verwitterung wieder fähig geworden, kieselsaures Kali in „hinreichender Menge an die jungen Pflanzen abzugeben.“ —

„„Diese Erklärungsart halte ich schon defshalb für un- „„richtig, weil der Weizen in der That weniger Kali, als „„die Leguminosen z. B. der Klee enthält. Ich fand, dafs „„die 1000 Pfd. Körner und 2000 Pfd. Stroh eines Morgen „„Weizens c. c. 3 Pfd. Kali enthielten, während in 3000 Pfd. „„Klee derselben Fläche 64 Pfd. befindlich waren. — Nach „„H. Davy, worauf sich Herr Liebig pag. 137 bezieht, „„sollen zwar 100 Pfd. Weizen*stroh* 15½ Pfd. Asche geben, „„indefs findet man in H. Davy's Agriculturchemie (deut- „„sche Uebersetzung von Wolff) pag. 131 angegeben, dafs „„1000 Pfd. trockenes Weizenstroh nur 43 Pfd. Asche liefern „„(nach meiner Untersuchung 35 Pfd.), und dafs erst in „„100 Pfd. *dieser Asche* 22½ Pfd. auflösliche Salze (meist „„kohlensaures Kali) enthalten sind. Auf obige Angabe dürfte „„Herr Liebig nun wohl seine Behauptungen stützen.““

In 2000 Pfd. Stroh und 1000 Pfd. Körnern von Weizen sind nach Sprengel nur 3 Pfd. Kali enthalten, dieſs soll wohl heifsen: durch Wasser ausziehbares Kali; denn sonst ist diese Angabe ein Irrthum. In der Asche nämlich von Gewächsen, die wie die Getreidearten reich an Kieselerde sind, bleibt nach dem Einäschern eine Asche, die mit Säuren nicht aufbraust, also kein kohlensaures Kali enthält. Sie besteht aus kieselsaurem Kali, was sich durch Wasser zerlegt, in ein alkalisches lösliches und ein saures unlösliches Salz. Der unauflösliche Rückstand enthält doppelt so viel Kali wie der aufgelöste Theil. Im Ganzen enthält die Asche des

Weizenstrohs (de Saussure recherches sur la vegetation) 12½ pCt. Kali und 10 pCt. Kalisalze, die Asche der Körner 23 pCt. Kali und 32 pCt. Kalisalze, 100 Theile Weizen*stengel* geben nach H. Davy 15½ Theile Asche (Scherer's Journal 3. Band S. 75.).

Meine Ansicht über die Nothwendigkeit alkalischer Basen für das Leben der Pflanzen läfst sich in wenig Worten zusammen fassen.

Die meisten Pflanzenfamilien sind charakterisirt durch gewisse in ihrer Zusammensetzung höchst verschiedene organische Säuren, sie sind mit höchst wenig Ausnahmen an Basen, an Kali, Natron, Kalk, Bittererde gebunden. Chlor, Eisen, Mangan finden sich, das erstere als Kochsalz im Saft, die andern als Excremente der Pflanzen in den Rinden, es ist kein Bestandtheil irgend einer Pflanze bekannt, welcher Chlor enthält, oder Eisen oder Mangan.

Die zahllosen organischen Säuren sind also in den Pflanzen als Salze mit alkalischen Basen enthalten. Fehlt das Alkali, die Base in dem Boden, so entsteht die Säure nicht, die Pflanze wächst und gedeiht nur auf einem Boden, der es enthält. Als Bestandtheile des Saftes, der Frucht und der Wurzeln finden wir ferner Kieselsäure ebenfalls an Basen gebunden, die in gewissen Pflanzen niemals fehlen; wir finden ferner phosphorsaure Bittererde, phosphorsauren Kalk, die den Thieren die Knochen liefern, welche davon sich ernähren. Ohne diese Salze entwickeln sich auch diese Pflanzen nicht, fehlt der Bestandtheil der Frucht, so entsteht sie nicht. Alles diefs sind Entdeckungen der Chemiker, an welche weder die Landwirthe, noch Hr. Sprengel Ansprüche haben.

Diese verschiedenen Basen kommen gleichzeitig nicht in allen Pflanzen vor, in der einen nur Natron, in der andern nur Kali, in manchen Kali und Natron, in andern Kalk oder

Bittererde allein, in wieder andern finden wir beide zusammen. Die eine Pflanze enthält phosphorsauren Kalk, die andere phosphorsaure Bittererde, die eine kieselsaures Kali, die andere ein pflanzensaures Alkali. Die Pflanzen bedürfen höchst ungleicher Mengen von diesen Stoffen. Die Fähigkeit des Bodens die eine und nicht die andere Pflanze hervorzubringen, ist abhängig von der Gegenwart der einen, oder dem Mangel an der andern. Die praktische Landwirthschaft, die vortheilhafte Erzeugung von Nahrungsstoffen, eine rationelle Theorie der Wechselwirthschaft, sie beruht auf der genauen Beachtung von den Mineralstoffen, ohne die sie nicht zur vollkommenen Ausbildung kommen. Gebt, so sagt die rationelle Theorie, der einen Pflanze was sie nöthig hat und spart für eine zweite und dritte auf, was die erste entbehren kann.

Was ist nun die Ansicht des Herrn Sprengel? Sprengel nimmt an, dafs die in der Asche von Pflanzen, die er selbst und die Andern lange vor ihm analysirt haben, enthaltenen Mineralsubstanzen, dafs sie alle, ohne Ausnahme einer einzigen, zum Leben einer jeden Pflanze unentbehrlich sind. *Alle* müssen in einem gewissen Mengenverhältnifs in dem zu säenden Samen vorhanden seyn und dem keimenden Samen dargeboten werden (Gruber Seite 21), *keine darf fehlen!*

Nie ist eine Ansicht aufgestellt worden, welche der Agricultur mehr Schaden zugefügt hat, denn sie mufste ein unübersteigliches Hindernifs abgeben, zur Erkenntnifs von einer der wichtigsten Ursachen der Vortheilhaftigkeit des Fruchtwechsels, ein Hindernifs zur vortheilhaftesten Produktion.

De Saussure hat durch eine aufserordentlich grofse Anzahl von Aschen-Analysen gezeigt, dafs viele Bestandtheile derselben je nach dem Boden wechseln, dafs die Pflanzen

sehr ungleich reich, an der einen oder andern sind. Er fand, dafs die Pflanzen alle lösliche Salze ohne Auswahl aus dem Boden aufsaugen, Blei-, Baryt-, Kupfer-, Quecksilbersalze.

Diese Fähigkeit liefs es unentschieden, welche von den in der Asche sich findenden Salzen der Pflanze nothwendig, welche davon nur zufällig waren. Alle in den Aschen sich findenden anorganischen Bestandtheile konnten ohne weitere Untersuchung nicht als nothwendig angesehen werden; Kochsalz findet sich überall, Gyps an den meisten Orten, Eisen enthält jeder Boden, in manchen Bodenarten fehlt die Bittererde gänzlich.

Es ist klar, dafs die Kenntnifs der einzelnen Mineralsubstanzen, welche die eine oder die andere Pflanzengattung zu ihrer Entwickelung bedürfen, dafs sie dem Landwirth die sichersten Mittel an die Hand giebt, seinen Dünger auf die nützlichste Weise zu verwenden, sein Feld auf die vortheilhafteste Weise mit den kleinsten Unkosten zu bestellen und sich die reichsten Erndten zu sichern, so weit diefs in seinen Händen liegt.

Auf welche Weise kommt nun Sprengel in Beziehung auf diese Mittel der Agricultur zu Hülfe? Gebt jeder Pflanze, sagt er, meine 11 Mineralsubstanzen und seyd versichert, ihr werdet Früchte erndten. Welchen Nutzen kann aber die Landwirthschaft aus dieser Lehre ziehen?

Die eine gedeiht in dem trockensten Boden, die Wurzeln der andern müssen unausgesetzt mit Wasser umgeben seyn, eine dritte bedarf der Feuchtigkeit nur im Anfang ihrer Entwickelung, die andere erst dann, wenn sich Früchte ansetzen oder wenn sich ihre Wurzeln vergröfsern sollen.

Gebet allen gleichviel Wasser, sagt Sprengel; die rationelle Landwirthschaft sagt aber, gebet nur derjenigen, die es nöthig hat und spart es bei einer zweiten, die es entbehren kann, für die erste oder eine dritte auf.

Was hier bildlich für einen Bestandtheil gesagt ist, gilt für alle andern. Was Herr Gruber die Theorie des Herrn Sprengel nennt, ist weiter nichts, als eine empirisch aufgefundene Regel, ohne den allergeringsten Beweis, ohne theoretische Grundlage; sie wird freilich von ihm als Theorie angewendet, allein zu welchen Schlüssen führt diese bedauerliche Theorie. Warum gedeiht der Spörgel nicht? Weil es an Mangan, der Klee? weil es an Gyps, das Heidekorn? weil es an Kochsalz, diese oder jene Pflanze? weil es an Eisen fehlt. Warum befällt das Getreide auf diesem Boden? Weil er phosphorsaures Eisen enthält. Bald ist zu viel, bald zu wenig Humus vorhanden.

Wie wirkt der Kalk, das Kali, das Natron, zu welchen Zwecken dienen sie? Diese, die eigentliche Naturforschung berührende Frage, sie ist noch von keinem Landwirthe aufgestellt, viel weniger gelöst worden.

Es ist mit dem Vorstehenden wohl genug von Herrn Sprengel und Hrn. Gruber gesprochen worden, ich will mit einigen Bemerkungen, in denen von mir die Rede ist, schliefsen.

Der eigentliche Ursprung meines Buches „die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" ist in einer Abhandlung zu suchen, die ich vor zwei Jahren über Fäulnifs, Gährung und Verwesung und über ihre Ursachen (Annal. Bd. XXX. S. 250) bekannt gemacht habe. Es sind darin die Veränderungen, welche vegetabilische und animalische Materien durch ihre von selbst erfolgende Zersetzung, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft erleiden, einer Untersuchung unterworfen worden, in welcher gezeigt wurde dafs das Endresultat ihrer Zersetzung ausgedrückt werden kann, als eine Trennung ihres Sauerstoffs in der Form von Kohlensäure und ihres Stickstoffs in der Form von Ammoniak.

Ein im Zustand der Verwesung befindlicher Körper (hierher gehören die Excremente der Thiere und Menschen, welche in der Landwirthschaft als Dünger dienen) ist mithin eine im Zustand einer Veränderung begriffene Substanz, welche, so lange dieser Zustand dauert, entweder Kohlensäure allein oder Kohlensäure und Ammoniak entwickelt.

Die Grundlage meiner Ansicht über die Ernährung der Pflanzen und über die Wirkungsweise der animalischen Dünger liegt demnach in der Kenntnifs der Produkte, zu deren Entstehung sie unter dem Einfluss der Atmosphäre Veranlassung geben, sie ist weder von einem landwirthschaftlichen Schriftsteller, noch von einem andern Naturforscher entlehnt. Diese Kenntnifs ist die Grundlage der Landwirthschaft, denn sie lehrt, wie der Boden, wie der Dünger behandelt werden mufs, um den gröfstmöglichsten Effect zu erreichen, welche Beschaffenheit er besitzen mufs, um die Veränderungen der sogenannten Düngstoffe überhaupt, in deren Folge Kohlensäure und Ammoniak gebildet werden, möglich zu machen. Die Wirkung des Kalks und alkalischer Substanzen in den Verwesungsprozessen, die Wirkung der Säuren, der Luft alles was darauf Einfluss hat, ist in dem zweiten Theile meines Buches aufs ausführlichste auseinandergesetzt. Dieser zweite Theil enthält also die Belege für die im ersten Theile entwickelten Ansichten.

In den Schriften der Pflanzenphysiologen (Meyen's Pflanzenphysiologie, Berlin 1839) wurde selbst die Ernährungsfähigkeit der Kohlensäure in Zweifel gestellt, die Verbesserung der Luft durch den sich in der lebenden Pflanze ausscheidenden Sauerstoff sogar geläugnet. Die Frage über den Ursprung des Kohlenstoffs war demnach nicht gelöst. Dafs der Urin als Dünger vortheilhaft wirkt, ist längst bekannt, dafs aber die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen einzig und allein von dem Am-

moniak stammen, dafs alle thierischen Dünger nur durch Ammoniakbildung eine Wirkung äufsern; diese Ansicht ist bis jetzt von keinem Naturforscher oder Landwirth aufgestellt worden. Ohne die zahllosen und mannigfaltigen Metamorphosen des Ammoniaks, ohne seinen Ursprung zu kennen, konnte keine Ansicht über seinen Antheil an dem Leben der Pflanze Wurzel fassen; die Kenntnifs derselben gehört aber der neuern Chemie an.

Ich habe zahllose zerstreute Beobachtungen in eine Formel zu bringen und zahllose Wiedersprüche zu lösen versucht. Die landwirthschaftlichen Beobachtungen gehören mir nicht an, ich verzichte auf jeden Anspruch darauf. Wenn ich die Landwirthe, denen sie angehören, anzuführen vergessen habe, so geschah es unabsichtlich; die Landwirthschaft ist nicht der Zweck meiner Untersuchung gewesen; mein Buch war als Einleitung zu meiner „organischen Chemie" französische Ausgabe (Paris bei Fortin, Masson u. Comp. 1840) geschrieben, es war nicht für Landwirthe, sondern für Chemiker bestimmt.

Ich gestehe übrigens, dafs ich mich in Beziehung auf den Zustand der wissenschaftlichen Ausbildung der Landwirthe in einem grofsen Irrthum befand; ich habe nicht entfernt darauf gerechnet, dafs meine Ansichten bei ihnen den geringsten Anklang finden würden; allein ich habe mich getäuscht. Das Buch hat mir Gelegenheit verschafft, unter ihnen eine grofse Anzahl der einsichtsvollsten und verständigsten Männer kennen zu lernen, und ich bin durch sie mit einer Menge der schätzbarsten Erfahrungen bereichert worden. Das Buch ist in England und Frankreich gleichzeitig publicirt worden; in Frankreich erschienen zwei Auflagen auf einmal, in England ist die zweite im Druck, in Deutschland erscheint die dritte.

In dem Auslande hat sich keine Stimme erhoben um

einem Einheimischen eine meiner Ansichten zuzusprechen, so wie es von Herrn Dr. Gruber geschehen, aus dem ganz einfachen Grunde, weil man den wahren Zweck des Buchs einer kleinlichen Eitelkeit nicht unterordnete. So etwas konnte nur in Deutschland geschehen. Selbstgefühl und Stolz fehlen einmal im deutschen Nationalcharacter, es ist nicht kleinlicher Neid oder Eifersucht oder eine unedle Absicht zu schaden, was die Handlungen, das Urtheil Vieler, das Maafs ihrer Hochachtung bestimmt, sondern es ist die ganz einfache Niederträchtigkeit. Das fremde Verdienst wird ans Licht gestellt; englische und französische Autoren werden citirt, die in Beziehung aus den Ursprung der Elemente der Vegetabilien und sonst Ernährung gar keine eignen Ansichten besitzen; man kennt und huldigt fremden Namen, denn die Kenntnis der ausländischen Literatur bethätigt die Gelehrsamkeit *). Ich habe Frankreich und England nach

*) Ganz kürzlich ist in Wien ein Werk erschienen: „*Die Zusammensetzungstypen der chemischen Verbindungen, Wien* 1841,“ von Herrn Gottlieb, Dr. der Chemie, worin eine Menge Entdeckungen der neueren Chemie, welche deutschen Chemikern angehören, französischen und englischen Chemikern zugeschrieben werden; die widersinnigsten und unwahrscheinlichsten Angaben der französischen Chemiker werden als ausgemachte Sachen mitgetheilt, und hinter den Angaben der deutschen steht gewöhnlich ein Fragezeichen in den Wörtern *soll* oder *scheint*. Man würde sich übrigens irren, wenn man glauben wollte, der Autor habe in dem Sinne des Hrn. Dr. Gruber Gerechtigkeit üben wollen; die Ursache dieser scheinbaren Vernachlässigung sind seine Quellen gewesen, nämlich die Hauptquelle ist Graham's Lehrbuch der Chemie, deutsch bearbeitet von Dr. Otto, Mitscherlich's Lehrbuch und die fünfte Auflage von Geiger's Handbuch. Hier und da scheinen die Jahresberichte von Berzelius benutzt worden zu seyn, die eigentlichen Quellen, nämlich die Abhandlungen in den chemischen Zeitschriften hat der Autor nicht gekannt. Auffallend ist es übrigens, dafs alles, was in Graham's Lehrbuch steht, ihm, nämlich Graham, zugeschrieben wird, während für den Inhalt der beiden andern Werke, französische Chemiker die Autorschaft übernehmen müssen. Was wohl Herr Graham sagen mag, wenn er S. 142

allen Richtungen hin kennen gelernt und bei keinem Menschen diese Art von niedriger Gesinnung angetroffen. Etwamehr gesunder Menschenverstand und etwas weniger Gelehrsamkeit würde in Deutschland Vieles besser machen.

Das gröfste Unheil richtet in Deutschland der Pedantismus an, die krankhafte Sucht, alles zu wissen, alles zu erklären, selbst das, was man augenscheinlich nicht weifs.

Hättet ihr, Lehrer der Landwirthschaft, weniger Theorieen gemacht, weniger erklärt, so wäre eure Wissenschaft um einen guten Schritt weiter; so aber habt ihr den Verstand eurer Schüler mit euren theoretischen Ansichten verwirrt, ihr habt ihnen gar nichts zu erforschen, zu erklären übrig gelassen; ihr habt ihnen ja Aufschlufs gegeben, warum das Wasser nicht brennt und warum das Feuer leuchtet. Hättet ihr die Aufmerksamkeit eurer Schüler auf das Unerforschte gelenkt, was euer Pedantismus nur erklärte, aber nicht beweisen konnte, wäre von euch ihrer jugendlichen Kraft die Richtung gegeben worden, wo sie euch, wo sie der Wissenschaft am meisten nützen konnte, so wäret ihr mit ihnen auf einem höhern Standpunkt, der euch erlauben würde, noch höher zu steigen und immer mehr zu sehen. Alle diese Bodenkunden und Düngerlehren, welchen Nutzen hat denn die Agricultur daraus gezogen? Einige Kenntnisse in Chemie und Geognosie würden alle diese dicken Bücher überflüssig machen.

---

liest, dafs „wir Graham die Entwickelung dieser (der neuen „Theorie der Wasserstoffsäuren) Lehre in ihrer ganzen Ausdehnung „verdanken, und es werden dann die Betrachtungen, die ich (Annalen 26. Band) zur Begründung derselben entwickelt habe, als von meinem Freunde Graham herrührend, angeführt. Auch Herr Millon wird sich wundern, wenn er S. 48 liest, dafs er ein zweites Chlorid des Wasserstoffs entdeckt hat. Alle diese Irrthümer rühren davon her, wenn man Chemie nur aus Büchern lehrt und lernt und alle praktische Anschauung gänzlich vernachlässigt.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Constitution der Aepfelsäure, ihrer Salze und über das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur;

von *Robert Hagen.*

Nachdem Graham in seiner Untersuchung der phosphorsauren Salze nachgewiesen hatte, dafs man die Phosphorsäure in drei verschiedenen Zuständen hervorbringen kann, in denen sie 1, 2 und 3 Aeq. Basis zu ihrer Sättigung bedarf, zeigte Liebig*), dafs bei einer grofsen Anzahl von organischen Säuren ein ganz ähnliches Verhalten stattfinde und er theilte dieselben in ein- zwei- und dreibasische Säuren ein, d. h. Säuren, die zu ihrer Sättigung 1, 2 und 3 Aeq. Basis bedürfen, die in dem Hydrate der Säure 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser enthalten, welche sich nicht ohne Zersetzung der Säure selbst aus ihrer Zusammensetzung entfernen lassen und in ihren anderen Salzen entweder durch die entsprechenden Aequivalente von Metalloxyden allein oder von Metalloxyden und Wasser vertreten werden. Liebig gab uns ferner in seiner Untersuchung über die Constitution der organischen Säuren Mittel an die Hand, aus den Salzen, die eine Säure bildet, auf die Constitution derselben zurückschliefsen zu kön-

*) Diese Annal. Bd. XXVI. S. 113.

nen. Er zeigte, dafs wenn eine Säure die Fähigkeit besitze, mit der Magnesia oder mit den der Magnesia isomorphen Metalloxyden ein Salz zu bilden, welches mit dem Kali-, Natron- und Ammoniaksalze derselben Säure Doppelsalze bilde, dafs dieses keinen Grund abgebe, das Atomgewicht der Säure zu verdoppeln und dieselbe als eine zweibasische zu betrachten, indem die Bildung dieser Doppelsalze dadurch hervorgerufen werde, dafs 1 Aeq. Halhydratwasser, was die Magnesiasalze der einbasischen Säuren (schwefelsaure Magnesia, — Kupferoxyd — Zinkoxyd u. s. w.) häufig enthalten, durch 1 Aeq. des Kali-, Natron- und Ammoniaksalzes derselben Säure vertreten würde. Ebenso zeigte er, dafs eine einbasische Säure niemals Doppelsalze mit zwei nicht isomorphen Metalloxyden bilde, noch dafs sie saure Salze mit der Magnesia oder den derselben isomorphen Metalloxyden hervorzubringen vermöge. Die einzigen sauren Salze, die mit einer solchen erzeugt werden, sind die von den Alkalien. Die mehrbasischen Säuren, deren Prototyp die Phosphorsäure ist, bedürfen dagegen, wie oben erwähnt, mehrere Aequivalente von Basen zu ihrer Sättigung, die entweder Wasser und Metalloxyde oder mehrere verschiedene, ganz gleich welche, Metalloxyde sind.

Herr Professor Liebig machte es in der oben erwähnten Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren sehr wahrscheinlich, dafs die Aepfelsäure eine zweibasische Säure sey. Um diese Frage jedoch mit Sicherheit entscheiden zu können, war damals die Anzahl der untersuchten äpfelsauren Salze noch zu gering und er veranlafste mich daher, dieselben einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Aepfelsäure wurde, wie bekannt, zuerst von Scheele im Safte der unreifen Aepfel entdeckt, später beschrieb Donovan eine Säure unter dem Namen Spiersäure, die

er aus dem Safte der unreifen Vogelbeeren dargestellt hatte, deren Identität mit der Aepfelsäure Braconnot nachwies.

Die ausführlichsten Untersuchungen, die wir von diesem Körper besitzen, sind von Liebig, der uns seine Zusammensetzung selbst, so wie die seines neutralen Magnesia-, Zinkoxyd-, Baryt-, Silberoxyd- und sauren Ammoniaksalzes kennen lehrte und von Pelouze, dem wir die genaue Beschreibung seines Verhaltens in höherer Temperatur und seines Bleioxydsalzes verdanken, angestellt worden. Außerdem haben wir noch die Analysen einiger äpfelsaurer Salze von Braconnot und von Richardson und Mersdorff. Ersterer analysirte das saure und neutrale Kalk- und das basische und saure Zinksalz, letztere unterwarfen nochmals die Kalk-, Baryt- und einige basische Kupferoxydverbindungen der Analyse.

Die zu den nachstehenden Versuchen angewandte Aepfelsäure wurde nach einer mir von Herrn Professor Liebig angegebenen Methode dargestellt, die sich vor allen übrigen dadurch auszeichnet, daſs man nach ihr, ohne all die mühsamen und zeitraubenden Operationen, wie z. B. das häufige Entfärben mit Thierkohle und das immerwährende Umkrystallisiren des sauren äpfelsauren Ammoniaks durchzumachen, die sonst gewöhnlich die Darstellung reiner Aepfelsäure erfordert, sogleich ein reines äpfelsaures Salz bekommt, aus dem man dann durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegung des äpfelsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoffgas sogleich die Säure ungefärbt erhält.

Der ausgepresste Saft der unreifen Vogelbeeren wurde in einem kupfernen Kessel mit in Wasser so fein als möglich vertheiltem Kalkhydrat versetzt, jedoch stets nur mit so viel, daſs die Flüssigkeit noch eine schwach saure Reac-

tion zeigte. Diese wurde alsdann mehrere Stunden hindurch in stetem Sieden erhalten, wobei sich mit den Wasserdämpfen die Augen stark reizende aromatische Dämpfe entwickelten. Während des Siedens schlägt sich fast weifser neutraler äpfelsaurer Kalk als ein sandiges Pulver nieder, den man sogleich mit einem kupfernen Löffel herausnimmt. Schlägt sich bei weiterem Sieden nichts mehr nieder, so läfst man das Ganze erkalten, wobei sich noch eine kleine Menge dieser Verbindung absetzt. Neutralisirt man den Vogelbeersaft beim Beginn der Operation vollständig mit Kalk, so wird mit dem Kalksalze aller Farbstoff der Beeren mit ausgefällt, wodurch dasselbe eine dunkelbraune Farbe erhält und von dem es schwierig vollkommen zu trennen ist. Der so erhaltene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und dann in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure (1 Theil Säure auf 10 Theil Wasser) getragen, so lange diese noch etwas davon zu lösen vermag, worauf das Ganze filtrirt und zum Erkalten hingestellt wird. Es krystallisirt dann saurer äpfelsaurer Kalk, der in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser jedoch sehr schwer löslich ist, in fast farblosen Krystallen heraus, die bei nochmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos werden. Aus diesen wird durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd äpfelsaures Bleioxyd dargestellt, das nachdem es mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen ist, in Wasser vertheilt und zuerst in der Kälte, zuletzt aber in der Wärme, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Die Aepfelsäurelösung wird dann von dem Schwefelblei abfiltrirt und anfangs über freiem Feuer, nachher im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft, der sich nach längerem Stehen in eine feste, krystallinische Masse, die reine Aepfelsäure ist, verwandelt.

Das Verhalten der Aepfelsäure gegen die kohlensauren

Erden und Basen zeichnet sie vor allen übrigen Säuren aus. Es gelingt nicht eine Auflösung von Aepfelsäure ganz gleich, ob dieselbe concentrirt oder verdünnt, warm oder kalt ist, mit irgend einer kohlensauren Erde, mit Ausnahme der kohlensauren Magnesia, so zu sättigen, dafs sie nicht mehr sauer reagirt. Ebenso auffallend wie dieses, ist ihre Fähigkeit mit einer Reihe von Basen, zwei neutrale Salze zu bilden, von denen das eine bei 100° getrocknet wasserfrei wird, während das andere bei dieser Temperatur noch Wasser mit der gröfsten Hartnäckigkeit zurückhält. Im Uebrigen verhält sich die Aepfelsäure gegen Basen wie eine mehrbasische Säure und wie sich aus der folgenden Untersuchung ergiebt, als eine zweibasische. Es mufs daher das bis jetzt angenommene Atomgewicht derselben = 730,69 verdoppelt werden, wofür hauptsächlich die sauren Salze, die sie mit der Magnesia und den mit der Magnesia isomorphen Metalloxyden, als Kalkerde, Zinkoxyd und Kupferoxyd bildet, sprechen und aufserdem noch ein von mir erhaltenes neutrales Kalk- und Zinkoxydsalz, deren Zusammensetzung mit dem bis jetzt angenommenen Atomgewicht nicht in Einklang zu bringen ist.

Ein äpfelsaures Salz, was wie das Seignette-Salz, Kali und Natron als Basis enthält, das auch für die Constitution der Aepfelsäure entscheidend gewesen wäre, konnte seiner grofsen Löslichkeit wegen nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, obwohl eine Auflösung dieses Salzes in sehr gelinder Wärme abgedampft, Spuren von Krystallbildung zeigte.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der untersuchten Salze über.

Aepfelsaurer Kalk.

a) neutraler: $\overline{Ml}$, 2 Ca O.

Wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Aepfelsäure

mit Kalkwasser oder mit Kreide sättigt; es schlägt sich alsdann dieses Salz als ein körniges, zwischen den Zähnen knirschendes, in kaltem und warmem Wasser fast unlösliches Pulver nieder. Ebenso setzt es sich aus einer Auflösung von saurem äpfelsaurem Kalk ab, wenn man diese mehrere Stunden hindurch im Sieden erhält.

0,489 dieses Salzes gaben 0,379 schwefelsaure Kalkerde = 32,188 pCt. Kalkerde, wonach sich das Atomgewicht zu 2212,4 berechnet. Diese Resultate entsprechen:

			berechnet.		gefunden.
1 Aeq.	Aepfelsäure	1461,39	— 67,24	—	67,812
2 „	Kalkerde .	712,04	— 32,76	—	32,188
		2173,43	— 100,00	—	100,000.

b) *Neutraler äpfelsaurer Kalk.*

$\overline{M}$, 2 Ca O + 5 aq.

$\overline{M}$, 2 Ca O + 4 aq. (100°)

Wird eine Auflösung von saurem äpfelsaurem Kalk mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak gesättigt, und bei gelinder Wärme abgedampft, so setzen sich aus derselben nicht, wie man vermuthen sollte, ein äpfelsaures Kalk-Kali, -Natron oder -Ammoniak-Salz ab, sondern es krystallisirt neutraler äpfelsaurer Kalk mit 5 Aeq. Wasser in harten, stark glänzenden Krystallen heraus, die bis auf 100° erhitzt sich in seine porcellanartige Masse verwandeln und 1 Aeq. Wasser verlieren; einer Temperatur von 150° ausgesetzt, werden sie wasserfrei:

0,422 des lufttrockenen Salzes gaben 0,2655 schwefelsaure Kalkerde = 26,113 pCt. Kalkerde und für das Atomgewicht 2725,0, was folgender Zusammensetzung entspricht:

			berechnet.		gefunden.
1 Aeq.	Aepfelsäure	1461,30	— 53,44		
2 „	Kalkerde	712,04	— 26,03	—	26,113
5 „	Wasser	562,40	— 20,53		
		2739,83	— 100,00.		

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben:

1. 0,6135 Salz 0,4045 schwefelsaure Kalkerde = 27,383 pCt. Kalkerde und demnach für das Atomgewicht 2600,2.
2. 0,366 Salz 0,241 schwefelsaure Kalkerde = 27,344 Kalkerde.
3. 0,535 Salz 0,353 schwefelsaure Kalkerde = 27,401 Kalkerde und für das Atomgewicht die Zahl 2598,28.

Dieses entspricht:

		berechnet.		gefunden.		
				I.	II.	III.
1 Aeq.	Aepfelsäure	1461,39	— 55,71			
2 „	Kalkerde	712,04	— 27,14	27,383	27,344	27,401
4 „	Wasser	449,92	— 17,15			
		2623,35	— 100,00.			

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete äpfelsaure Salz zeigt uns die Nothwendigkeit, das Atomgewicht der Aepfelsäure zu verdoppeln, denn wollte man für dieselbe das Atomgewicht 736,9 beibehalten, so sieht man sich gezwungen in der Zusammensetzung dieses Salzes $2\frac{1}{2}$ Atome Wasser anzunehmen. Seine Formel würde alsdann seyn:

$$C_4\ H_4\ O_4,\ Ca\,O + 2\frac{1}{2}\ aq.$$

doch halbe Atome von Wasser in der Zusammensetzung irgend eines Körpers anzunehmen, steht im direktesten Widerspruch mit allen Gesetzen der atomistischen Theorie.

Saurer äpfelsaurer Kalk. $\overline{M},\ Ca\,O,\ H_2\,O + 6\,aq.$

Löst man neutralen äpfelsauren Kalk in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme auf, so krystallisirt das saure Salz beim Erkalten in grofsen durchsichtigen Krystallen heraus, deren Form ein 2 u. 2 gliedriges Octaeder mit gerade angesetzter Endfläche ist. Die Octaederflächen sind stets parallel der Randkante stark gestreift und zeigen dadurch die Neigung dieses Körpers noch andere Octaeder derselben Ordnung zu bilden. Bis auf 100° erhitzt verwandelt sich das-

selbe unter Wasserverlust in eine zähe, fadenziehende Masse was eine genaue Bestimmung des Krystallwassergehalts fast unmöglich macht. Ich habe es zu wiederholten Malen acht Tage hindurch einer Temperatur von 100° ausgesetzt und dabei ein Mal etwas mehr, das andere Mal etwas weniger Wasser gefunden.

I. 0,499 verloren bei 100° getrocknet 0,101 Wasser = 20,024 pCt.;

II. 1,559 verloren bei 100° getrocknet 0,296 Wasser = 18,986 pCt; verlöre dasselbe 5 At. Wasser, so verlangte die Rechnung 21,598 pCt., verlöre es 4 Atom 17,274 pCt. Wasser.

I. 0,706 Salz gaben 0,2345 schwefelsaure Kalkerde = 13,794 pCt. Kalkerde und als Atomgewicht 2580,8;

II. 0,8775 Salz gaben 0,2865 schwefelsaure Kalkerde = 13,560 pCt. Kalkerde;

III. 0,361 Salz gaben 0,121 schwefelsaure Kalkerde = 13,922 pCt. Kalkerde und als Atomgewicht 2557,4;

IV. 0,525 Salz gaben 0,173 schwefelsaure Kalkerde = 13,680 Kalkerde.

Das Salz besteht demnach aus:

	berechnet.		gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
1 At. Aepfelsäure	1461,39	56,10				
1 „ Kalkerde	356,02	13,67	13,794	13,560	13,922	13,680
7 „ Wasser	787,36	30,23				
	2604,77.					

Richardson und Merzdorff *) fanden dieses Salz der Formel $\overline{M}$, Ca O, H_2O + 8 aq. entsprechend zusammengesetzt, so oft ich jedoch dasselbe analysirt habe, habe ich stets einen Kalkgehalt gefunden, der sich dem von 13,67 sehr nähert. Von Braconnot ist diese Verbindung mit demselben Resultate wie von mir analysirt worden.

*) Annalen der Pharmacie XXVI. S. 130.

Aepfelsaure Magnesia.

a) *Neutrale äpfelsaure Magnesia.*

$\overline{M}$, 2 Mg O + 10 aq.

$\overline{M}$, 2 Mg O + 2 aq. (100°).

Wenn eine verdünnte Aepfelsäurelösung mit Magnesia gekocht wird, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, aus der sich, wenn sie bis zur Krystallhaut abgedampft ist, nach einiger Zeit dieses Salz in Krystallen absetzt, die einer Temperatur von 100° ausgesetzt 8 At. Wasser verlieren.

I. Von 0,5505 des lufttrocknen Salzes wurden 0,2705 schwefelsaure Magnesia = 16,713 pCt. Mg O erhalten, wonach das Atomgewicht 3091,4 wird.

II. Von 0,727 wurden 0,355 schwefelsaure Magnesia = 16,609 pCt. Magnesia erhalten und demnach das Atomgewicht = 3110,8.

Die Zusammensetzung ist daher:

			I.	II.
1 At. Aepfelsäure	1461,39	— 47,09		
2 „ Magnesia	516,70	— 16,66	— 16,713	— 16,609
10 „ Wasser	1124,8	— 36,25		
	3102,89	— 100,00.		

Ferner gaben 0,466 von bei 100° getrocknetem Salz 0,109 Magnesia = 23,390 pCt. Magnesia und 0,383 davon 0,0885 = 23,107 pCt. Magnesia. Wonach dieses Salz bei 100° enthält:

			gefunden. I.	II.
1 At. Aepfelsäure	1461,39	— 66,34		
2 „ Magnesia	516,70	— 23,45	— 23,390	— 23,107
2 „ Wasser	224,96	— 10,21		
	2203,05	— 100,00.		

Dieses Salz ist schon früher von Herrn Professor Liebig *) dargestellt und mit genau demselben Resultate analysirt worden.

*) Annalen der Pharmacie Bd. V. S. 118.

b) *Neutrale äpfelsaure Magnesia.*

$\overline{M}$, 2 Mg O.

Wird zu einer concentrirten Auflösung des vorigen Salzes Alkohol hinzugesetzt, so scheidet sich ein Salz in dicken weifsen Flocken aus, das erwärmt theilweise schmolz und eine fadenziehende Masse bildet. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

1. 0,347 desselben gaben 0,0935 Magnesia = 26,945 pCt.
2. 0,489 „ „ 0,1325 „ = 27,096 pCt.,

wonach sich das Atomgewicht zu 1906,88 berechnet. Dieses Salz enthält also:

		berechnet.	gefunden.	
1 At. Aepfelsäure	1461,39	— 73,88		
2 „ Magnesia	516,70	— 26,12	— 26,945	— 27,096
	1978,09	— 100,00.		

Saure äpfelsaure Magnesia

$\overline{M}$, Mg O, H_2O + 3 aq.

$\overline{M}$, Mg O, H_2O + aq. (100°.)

Dieses Salz wird in schönen flachen Säulen erhalten, wenn man eine Auflösung von Aepfelsäure zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia sättigt und zur Krystallisation abdampft. Auf 100° erhitzt, verliert es 2 At. Wasser, bei höherer Temperatur schmilzt es.

1,1755 des lufttrockenen Salzes gaben 0,1405 Magnesia = 11,952 pCt. und als Atomgewicht = 2161,5, dieses entspricht:

			gefunden.
1 At. Aepfelsäure . .	1461,39	— 67,35	
1 „ Magnesia . . .	258,35	— 11,91	— 11,952
4 „ Wasser . . .	449,92	— 20,74	
	2169,66.		

0,598 bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0795 Magnesia = 13,294 pCt., wonach das Atomgewicht 1943,0 wird.

Dieses entspricht:

	berechnet.		gefunden.
1 At. Aepfelsäure .	1461,39	— 75,147	
1 „ Magnesia . .	258,35	— 13,285	— 13,294
2 „ Wasser . . .	224,96	— 11,568	
	1944,70	— 100,000.	

Aepfelsaures Zinkoxyd.

a) *Neutrales äpfelsaures Zinkoxyd.*

$\overline{M}$, 2 Zn O + 6 aq.

$\overline{M}$, 2 Zn O (100°.).

Digerirt man eine Auflösung von Aepfelsäure bei einer Temperatur, die 30° nicht überschreiten darf, mit kohlensaurem Zinkoxyd, so erhält man eine zinkoxydhaltige Auflösung, aus der sich nach einiger Ruhe kleine glänzende Krystalle absetzen, die bei 100° getrocknet ihre Durchsichtigkeit verlieren und wasserfrei werden.

I. 0,4570 gaben 0,2935 schwefelsaures Zinkoxyd = 32,179 pCt. Zinkoxyd, wonach das Atomgewicht 3127,8 wird.

II. 0,4145 gaben 0,266 schwefelsaures Zinkoxyd = 32,154 pCt. Zinkoxyd, was für das Atomgewicht 3130,2 giebt.

Die Zusammensetzung desselben ist demnach:

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
1 At. Aepfelsäure .	1461,39	— 46,51		
2 „ Zinkoxyd .	1006,5	— 32,03	— 32,179	— 32,154
6 „ Wasser . .	674,88	— 21,46		
	3142,77	— 100,00.		

Bei 100° getrocknet wurden erhalten von 0,695 Salz 0,566 schwefelsaures Zinkoxyd = 40,802 Zinkoxyd und als Atomgewicht 2468,6, was gleich ist:

1 At. Aepfelsäure . .	1461,39	— 59,26	
2 „ Zinkoxyd . .	1006,5	— 40,74	— 40,802
	2467,89	— 100,00.	

Dieses Salz ist schon mit denselben Resultaten*) von Liebig analysirt worden.

b) *Neutrales äpfelsaures Zinkoxyd.*

$\overline{M}$, 2 Zn O + 6 aq.

$\overline{M}$, 2 Zn O + aq. (100°.)

Sättigt man Aepfelsäure in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd, so scheidet sich beim Erkalten ein basisches Salz aus; trennt man dieses durch Filtration, so erhält man nach weiterm Abdampfen dieses neutrale Salz in Krystallen, die sich wesentlich durch ihre Form von der des vorigen unterscheiden. Sie haben lufttrocken genau dieselbe Zusammensetzung, wie das vorhergehende Salz, bis auf 100° erhitzt, halten sie jedoch 1 At. Wasser mit grofser Hartnäckigkeit zurück.

0,455 des lufttrockenen Salzes gaben 0,292 schwefelsaures Zinkoxyd = 32,154 Zinkoxyd; hieraus ergiebt sich das Atomgewicht zu 3130,2.

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben:

I. 0,389 Salz 0,2973 schwefelsaures Zinkoxyd = 38,226 pCt. Zinkoxyd. Atomgewicht 2631,0.

II. 0,2700 Salz 0,2060 schwefelsaures Zinkoxyd = 38,229 pCt. Zinkoxyd. Atomgewicht 2632,8.

III. 0,3755 Salz 0,2885 schwefelsaures Zinkoxyd = 38,494 pCt. Zinkoxyd und 2,660 Salz gaben 0,219 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

	berechnet.	gefunden.	I.	III.
8 At. Kohlenstoff	611,48	23,69	22,744	
10 „ Wasserstoff	62,39	2,41	2,507	
9 „ Sauerstoff	900,00	34,89	36,520	
2 „ Zinkoxyd	1006,5	39,01	38,229	38,226 38,494.
	2580,37	100,00	100,000.	

*) Annalen der Pharmacie V, 148.

Die Resultate der Analyse stimmen genauer mit der Formel $C_{16}\ H_{16}\ O_{16}$, $4\,Zn\,O + 3\,aq.$, die berechnet giebt:

		berechnet.	gefunden.
16 At. Kohlenstoff . . .	1223,0	— 23,19	— 22,744
22 „ Wasserstoff . . .	137,3	— 2,61	— 2,507
19 „ Sauerstoff	1900	— 36,03	— 36,520
4 „ Zinkoxyd	2012,9	— 38,17	— 38,229
	5273,2	— 100,00	— 100,000.

Das lufttrockene Salz würde alsdann seyn:

$$C_{16}\ H_{16}\ O_{16},\ 4\,Zn\,O + 12\,aq.$$

Wollte man diese Formeln als den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Salzes annehmen, so müfste man die Aepfelsäure als eine vierbasische Säure betrachten, wofür jedoch im Uebrigen alle Beweise mangeln.

Saures äpfelsaures Zinkoxyd.

$$\overline{M},\ Zn\,O,\ H_2\,O + 2\,aq.$$

Wird erhalten, wenn man das neutrale Zinksalz in einem bedeutenden Ueberschufs von Aepfelsäure auflöst.

0,192 davon gaben 0,082 schwefelsaures Zinkoxyd = 21,343 pCt. Zinkoxyd, woraus sich das Atomgewicht zu 2351,7 berechnet. Die Zusammensetzung desselben ist demnach:

1 At. Aepfelsäure . .	1461,4	— 63,480	
1 „ Zinkoxyd . . .	503,2	— 21,861	— 21,343
3 „ Wasser . . .	337,4	— 14,659	
	2302,0	— 100,000.	

Braconnot*) hat dieses Salz mit demselben Resultate analysirt.

Basisch äpfelsaures Zinkoxyd.

Wird Aepfelsäure längere Zeit hindurch mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, so gesteht die Auflösung beim Erkalten zu einer zitternden Gallerte,

*) Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff I. 104.

die, in Wasser vertheilt, nach anhaltendem Kochen sich in ein sandiges Pulver verwandelt, von dem bei 100° getrocknet:

I. 0,3985 gaben 0,178 = 44,667 pCt. Zinkoxyd und als Atomgewicht 2253,3.

II. 0,255 gaben 0,224 schwefelsaures Zinkoxyd = 44,015 Zinkoxyd. Atomgewicht 2286,8.

III. 0,2705 gaben 0,1195 Zinkoxyd = 44,177 pCt. Zinkoxyd. Atomgewicht 2278,4.

IV. 0,474 gaben 0,1075 Wasser und 0,320 Kohlensäure.

V. 0,5510 gaben 0,1335 Wasser und 0,2835 Kohlensäure.

Das Salz besteht daher aus:

		berechnet.	gefunden.		
12 At. Kohlenstoff .	917,22	20,19	19,191	19,245	
18 „ Wasserstoff .	112,32	2,47	2,520	2,691	
15 „ Sauerstoff .	1500	33,03	33,622	34,049	
4 „ Zinkoxyd .	2012,9	44,31	44,667	44,015	44,177
	4542,44	100,00	100,000	100,000.	

Bis auf 200° erhitzt, verliert es 4 Atome Wasser; denn von 0,420 wurden erhalten: 0,411 schwefelsaures Zinkoxyd = 49,082 pCt. Zinkoxyd, Atomgewicht 2052,8 und 0,4225 gaben 0,0715 Wasser und 0,334 Kohlensäure; 0,4985 gaben 0,0805 Wasser.

		berechnet.	gefunden.	
12 At. Kohlenstoff .	917,22	— 22,412 —	21,857	
10 „ Wasserstoff .	62,39	— 1,525 —	1,879	— 1,795
11 „ Sauerstoff .	1100	— 26,878 —	27,236	
4 „ Zinkoxyd .	2012,9	— 49,185 —	49,028	
	4092,51	—100,000 —	100,000.	

Das Salz hat sich alsdann zum Theil in fumarsaures Salz verwandelt, was man leicht dadurch nachweisen kann, dafs man dasselbe längere Zeit hindurch mit kochendem Wasser in Berührung läfst, wo sich alsdann fumarsaures Zinkoxyd auflöst. Dampft man diese Auflösung darauf bis

fast zur Trockne ein und setzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so krystallisirt die Fumarsäure in der ihr eigenthümlichen Form heraus. Diesem Verhalten nach konnte man das bei 200° getrocknete Salz betrachten, als:
$C_8\ H_8\ O_8$, $3\,Zn\,O + C_4\ H_2\ O_3$, $Zn\ O$ und das bei 100° getrocknete als $C_8\ H_8\ O_8$, $3\,Zn\,O + C_4\ H_2\ O_8$, $Zn\,O + 4$ aq.

Es ist mir jedoch nicht gelungen, in dem letzteren einen Gehalt an Fumarsäure nachzuweisen.

Saures äpfelsaures Kupferoxyd.

$\overline{\overline{M}}$, Cu O, $H_2\,O + 2$aq.

$\overline{\overline{M}}$, Cu O, $H_2\,O$ (100°.)

Läfst man fein vertheiltes Kupferoxyd, so wie man es durch Fällung aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali und Trocknen bei gelinder Wärme erhält, längere Zeit mit einer Aepfelsäurelösung in der Kälte in Berührung, so erhält man eine blaue Auflösung, aus der sich beim Abdampfen bei einer Temperatur von 30° — 40° dieses Salz in prächtigen smalte-blauen Krystallen absetzt.

0,692 dieses Salzes gaben 0,149 = 21,521 Kupferoxyd, wonach sich das Atomgewicht zu 2302,17 berechnet; es besteht demnach aus:

			gefunden.
1 At. Aepfelsäure . . .	1461,39	— 63,69	
1 „ Kupferoxyd . . .	495,70	— 21,60	— 21,521
3 „ Wasser	337,44	— 14,71	
	2294,53	— 100,00.	

Auf 100° erwärmt, verliert es 2 At. Wasser. 0,8905 verloren 0,0890 = 9,994 pCt. Wasser. Die Rechnung verlangt 9,804 pCt.

Ferner gaben 0,397 bei 100° getrockneten Salzes 0,095 = 23,929 pCt. Kupferoxyd; 0,3765 Salz 0,0905 = 24,037 pCt. Kupferoxyd und 0,4035 Salz 0,110 Wasser und 0,4265 Kohlensäure. Diese Resultate entsprechen:

			berechnet.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff	611,48	—	29,55	—	29,226
10 „ Wasserstoff	62,39	—	3,02	—	3,028
9 „ Sauerstoff	900	—	43,48	—	43,817
1 „ Kupferoxyd	495,70	—	23,95	—	23,929
	2069,57		100,00		100,000.

Aepfelsaures Silberoxyd.

$\overline{M}$, 2 Ag O.

Für dieses Salz fand ich dieselbe Zusammensetzung, die Liebig *) dafür angiebt. Ein saures oder ein basisches äpfelsaures Silberoxyd zu erhalten, ist mir nicht geglückt.

Von 0,2877 Salz werden 0,1777 Silber = 66,339 pCt. Silberoxyd erhalten. Das Salz besteht daher aus:

			berechnet.		gefunden.
1 At. Aepfelsäure	1461,39	—	33,48	—	33,661
2 „ Silberoxyd	2903,21	—	66,52	—	66,339
	4364,60		100,00		100,000.

Aepfelsaurer Baryt.

$\overline{M}$, 2 Ba O + 2 aq.

$\overline{M}$, 2 Ba O (100°).

Eine Auflösung von Aepfelsäure mit Barytwasser gesättigt und bei sehr gelinder Wärme abgedampft, setzt ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz in krystallinischen Schuppen ab, das lufttrocken 2 At. Wasser enthält, auf 30° erhitzt verliert es 1 Atom Wasser, bei 100° wird es wasserfrei. Wird eine Auflösung dieses Salzes gekocht, so schlägt sich wasserfreier äpfelsaurer Baryt nieder.

I. 0,5575 des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,452 schwefelsauren Baryt = 53,207 Baryt, wonach das Atomgewicht 3956,8 wird.

II. 0,678 gaben 0,5435 schwefelsauren Baryt = 52,609 Baryt.

*) Annalen der Pharmacie V. 147.

III. 0,576 gaben 0,465 schwefelsauren Baryt = 52,979 pCt. Baryt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

			gefunden.		
			I.	II.	III.
1 At. Aepfelsäure	1461,39	40,59			
2 „ Baryt . .	1913,76	53,16	53,207	52,609	52,979.
2 „ Wasser . .	224,95	6,25			
	3600,10	100,00.			

Das bei 30° getrocknete Salz ist $\overline{M}$, 2 Ba O + aq., denn 0,9815 davon gaben 0,814 schwefelsauren Baryt = 54,426 pCt. Baryt und 0,5195 gaben 0,431 schwefelsauren Baryt = 54,448 pCt. Baryt. Die Rechnung verlangt 54,871.

Von 0,3875 bei 100° getrocknetem Salz wurden 0,334 schwefelsaurer Baryt = 56,652 Baryt erhalten. Dieses ist daher:

			gefunden.
1 At. Aepfelsäure	1461,30	— 43,300	
2 „ Baryt . . .	1913,76	— 56,700	— 56,652.
	3375,15.		

Das wasserfreie Barytsalz ist zuerst von Liebig, das wasserhaltige von Richardson und Merzdorf*) beschrieben und analysirt worden.

Aepfelsaurer Strontian.

$\overline{M}$, 2 Sr O + 3 aq.

$\overline{M}$, 2 Sr O + 2 aq. (100°.)

Wurde erhalten durch Sättigen einer Auflösung von Aepfelsäure mit kohlensaurem Strontian und Abdampfen zur Krystallisation, wonach sich das Salz in warzenförmigen Massen absetzt.

0,412 des lufttrockenen Salzes gaben 0,301 schwefel-

*) Annalen der Pharmacie XXVI. 156 und V. 147.

sauren Strontian = 41,174 pCt. Strontian; wonach sich das Atomgewicht zu 3143,8 berechnet; dieses entspricht:

				gefunden.
1 At. Aepfelsäure	1461,39	—	47,216	
2 „ Strontian .	1294,58	—	41,850	— 41,174.
3 „ Wasser . .	337,44	—	10,934	
	3093,41	—	100,000.	

Von dem bei 100° getrockneten Salz gaben:

I. 0,477 — 0,3735 schwefelsauren Strontian = 44,129 pCt. Strontian und als Atomgewicht 2933,6.

II. 0,454 — 0,355 schwefelsauren Strontian = 44,070 pCt. Strontian und als Atomgewicht 2937,4. Die Zusammensetzung desselben ist demnach gleich:

			gefunden.	
			I.	II.
1 At. Aepfelsäure . .	1461,39	49,02		
2 „ Strontian . .	1294,58	43,43	44,129	44,070.
2 „ Wasser . . .	224,96	7,55		
	2980,93	100,00.		

Das auffallendste Resultat gaben Versuche, die in der Absicht angestellt waren, ein äpfelsaures Aethyloxyd hervorzubringen. Leitet man nämlich durch eine Auflösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol trocknes salzsaures Gas, so lange als davon absorbirt wird, und unterwirft dann das Ganze der Destillation, so geht zuerst Salzsäureäther und dann bei ziemlich hoher Temperatur Fumarsäureäther als eine ölige Flüssigkeit über. In der Retorte bleibt ein sehr geringer kohliger Rückstand.

Fumarsäureäther.

Der Fumarsäureäther ist schwerer wie Wasser und besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten. In Wasser

ist er etwas auflöslich und es ist daher besser, ihn von der Salzsäureäther enthaltenden Flüssigkeit durch Destillation zu trennen als ihn durch Wasser auszufällen. Mit Kali erwärmt, zerlegt er sich in Alkohol und fumarsaures Kali, mit wässerigem Ammoniak längere Zeit kalt in Berührung gelassen, bildet sich Fumaramid.

Von dem vermittelst geschmolzenem Chlorcalcium entwässerten und nochmals destilirten Aether gaben:

0,3315 Aether, 0,208 Wasser und 0,669 Kohlensäure.

		berechnet.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff .	611,48	—	56,29	— 55,803
12 „ Wasserstoff .	74,87	—	6,89	— 6,971
4 „ Sauerstoff .	400,00	—	36,82	— 37,226
	1086,35	—	100,00	— 100,000.

Aepfelsäure mit absolutem Alkohol oder mit rauchender Salzsäure lange Zeit hindurch gekocht, verwandelte sich nicht in Fumarsäure oder Fumaräther. Fumarsäureäther, der auf die oben beschriebene Weise aus Fumarsäure dargestellt worden war, verhielt sich genau so wie der eben beschriebene.

Fumaramid;

$C_4 H_2 O_2, N_2 H_4$

wird erhalten, wenn man Fumarsäureäther mit dem mehrfachen seines Volumens an wässrigem Aetzammoniak übergießt und damit längere Zeit hindurch in der Kälte in Berührung läßt; es setzt sich dann in glänzend weißen Schuppen ab. Seine Bildung ist daher ganz analog der des Oxamids aus Oxaläther und der des Succinamids aus Bernsteinäther. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich, von siedendem Wasser wird es aufgelöst, und setzt sich beim Erkalten zum Theil unverändert wieder ab; längere Zeit hindurch damit in Berührung, verwandelt es sich vollkommen in fumarsaures Ammoniak. Durch ätzende Alkalien

wird es beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak, durch Säuren unter Ausscheidung von Fumarsäure zersetzt. Der trockenen Destillation unterworfen, zerlegt es sich unter Entwickelung von Ammoniak, einem krystallinischen Sublimat (wahrscheinlich Maleinsäure) und einem kohleähnlichen Körper.

0,426 dieses Körpers gaben 0,1335 Wasser und 0,2780 Kohlensäure; ferner wurde von einer qualitativen Stickstoffbestimmung, in drei Röhren das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1:3,9 und in zweien wie 1:4 gefunden; wonach der Körper in 100 Theilen besteht aus:

Kohlenstoff	42,37
Wasserstoff	5,33
Stickstoff	24,53
Sauerstoff	27,77
	100,00.

Dieses entspricht:

		berechnet.
4 At. Kohlenstoff . . .	305,74 —	42,46
6 „ Wasserstoff . . .	37,44 —	5,19
2 „ Sticktoff . . .	177,04 —	24,59
2 „ Sauerstoff . . .	200,00 —	27,76
	720,22 —	100,00.

Verhalten der äpfelsauren Salze in höherer Temperatur.

Setzt man ein äpfelsaures Salz, das entweder ein Alkali oder eine Erde zur Basis hat, einer Temperatur von 250 bis 300° aus, so verwandelt sich dasselbe, ohne dafs dabei irgend eine andere Zersetzung statt findet, als dafs Wasser fortgeht, in ein fumarsaures Salz. Die äpfelsauren Salze erleiden also bei dieser Temperatur eine Metamorphose der einfachsten Art.

Die Fumarsäure in diesen Salzen nachzuweisen, gelingt ausserordentlich leicht, wenn man dieselben in der geringst

möglichen Menge siedenden Wassers vertheilt und sie darauf in einem Ueberschufs von Salpetersäure auflöst. Die Fumarsäure krystallisirt dann beim Erkalten in der ihr eigenthümlichen Form heraus. Obwohl die so erhaltene Säure alle Eigenschaften besafs, die Pelouze an derselben beobachtet hatte, so habe ich dennoch sie und ein aus ihr dargestelltes Silbersalz der Analyse unterworfen, um mich vor jedem Irrthum zu sichern.

0,2726 Säure gaben 0,0885 Wasser und 0,4115 Kohlensäure. Die Säure besteht demnach aus:

		berechnet.		gefunden
4 At. Kohlenstoff . .	305,74 —	41,84 —	41,738
4 „ Wasserstoff . .	24,95 —	3,41 —	3,609
4 „ Sauerstoff . .	400,00 —	54,75 —	45,653
	730,69 —	100,00 —	100,000.

0,3735 Silbersalz gaben 0,3205 Chlorsilber = 69,422 pCt. Silberoxyd und 0,4270 gaben 0,029 Wasser und 0,224 Kohlensäure. Das Salz enthält demnach:

		berechnet.		gefunden.
4 At. Kohlenstoff . .	305,74 —	14,77 —	14,505
2 „ Wasserstoff . .	12,48 —	0,60 —	0,754
3 „ Sauerstoff . .	300,00 —	14,49 —	15,319
1 „ Silberoxyd . .	1451,60 —	72,14 —	69,422
	2069,82 —	100,00 —	100,000.

Aus der Verwandlung der äpfelsauren Salze in fumarsaure glaubte ich schliefsen zu können, dafs die Fumarsäure in einem ähnlichen Verhältnisse zur Aepfelsäure stände, wie die Pyro- und Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure stehen; eine Ansicht, die der Versuch jedoch nicht bestätigt hat. Denn eine bei 100° gesättigte Auflösung von Fumarsäure in Wasser, habe ich einmal während 8 Tagen in einem immerwährenden Kochen erhalten, ohne dafs die Fumarsäure dadurch auch nur im geringsten verändert worden

wäre, das andere Mal schmolz ich eine ebenfalls bei 100° gesättigte Auflösung von Fumarsäure in eine Glasröhre ein und setzte sie so einer Temperatur von 250°, also einem Druck von mehr als 15 Atmosphären aus und die Fumarsäure blieb dadurch nach wie vor unverändert.

Zusammensetzung des Anemonins;

von *H. Fehling*, Prof. der Chemie in Stuttgardt.

Vor mehreren Jahren erhielt ich durch die Güte meines Freundes, des Herrn Kindt in Bremen, eine Portion Anemonin auf die gewöhnliche Weise durch Destillation der Anemone pulsatilla mit Wasser dargestellt. Ich fand diesen Körper nicht flüchtig, ohne Zersetzung, vor 150° wird er weich, ohne vollkommen zu schmelzen, bei 150° entwickelt sich Wasser und Dämpfe von scharfem stechendem Geruch; der Rückstand ist fest und gelb gefärbt, erst über 300° zersetzt sich dieser Rückstand und hinterläfst Kohle. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren wurde die Substanz gereinigt. Die Krystalle waren nadelförmig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol dagegen nur wenig löslich; ebenso lösen Aether und Wasser, selbst bei der Siedhitze nur geringe Quantitäten. Diese Lösungen verhalten sich gegen blaues und geröthetes Lacmuspapier neutral. In wässrigen Alkalien löst es sich leicht und mit gelber Farbe, indem es zugleich die alkalische Reaction derselben vollkommen aufhebt, beim Abdampfen erhält man gelbe unkrystallinische Verbindungen; das von den Alkalien durch Säuren abgeschiedene Anemonin ist eine gelbe, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse. Die Verbindung

des Anemonins mit Bleioxyd ist in heifsem Wasser ziemlich löslich und daraus krystallisirbar; man erhält sie durch Kochen beider Körper mit Wasser. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Verbindung neben etwas freiem Anemonin, welches durch heifsen Weingeist, worin die Bleiverbindung unlöslich ist, entzogen werden kann.

Die Zusammensetzung des Anemonins ist folgende:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
5 At. Kohlenstoff	382,175 —	62,932 —	62,822 —	62,911
4 „ Wasserstoff	24,959 —	4,111 —	4,314 —	4,315
2 „ Sauerstoff	200,000 —	32,957 —	32,864 —	32,774
	606,134 —	100,000 —	100,000 —	100,000.

Es wurden nämlich gefunden:

I. in 0,533 Anemonin 1,211 Kohlensäure und 0,207 Wasser.
II. in 0,258 „ 0,587 „ „ 0,1002 „

Die Bleiverbindung gab folgende analytische Resultate:

0,296 der Substanz gaben 0,065 Blei und 0,056 Bleioxyd, entsprechend 0,126 Oxyd.

0,212 der Substanz gaben 0,277 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

			berechnet.		gefunden.
15 At. Kohlenstoff	1146,525	—	35,62	—	36,127
12 „ Wasserstoff	74,877	—	2,32	—	2,677
6 „ Sauerstoff	600,000	—	18,70	—	18,629
1 „ Bleioxyd	1394,500	—	43,36	—	42,567
	3215,902	—	100,00	—	100,000.

Wegen der geringen Quantität der zu verwendenden Substanz konnte nicht die gehörige Sorgfalt auf Reinigung der Bleiverbindung verwandt und es konnten auch nur geringe Quantitäten zur Bestimmung der Bestandtheile genommen werden; ein geringer Rückhalt an freiem Anemonin

ist daher wohl die Ursache, dafs ein Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wurde.

Durch Kochen des Anemonins mit kohlensaurem Silberoxyd und Filtriren der kochenden Flüssigkeit erhält man eine krystallisirte Verbindung desselben mit Silberoxyd. Salpetersäure verwandelt beim Erhitzen das Anemonin in Oxalsäure, Braunstein und Schwefelsäure entwickeln beim Erhitzen damit Ameisensäure; concentrirte Salzsäure zersetzt es, verdünnte löst es ohne bemerkbare Zersetzung. Schwefelsäure damit in Berührung gebracht, wird sehr bald, selbst in der Kälte schwarz. Chlorgas wirkt bei gelinder Erwärmung stark ein, es entwickelt sich reichlich Salzsäure und gleichzeitig bildet sich ein gelber, flüchtiger, ölartiger Körper.

Der Mangel an Material hinderte mich, diese Versuche, welche ich im Sommer 1838 im chemischen Laboratorium in Giefsen ausführte, fortzusetzen; bald darauf veröffentlichten Löwig und Weidmann eine Untersuchung über Anemonin*), dessen Kohlenstoffgehalt von dem von mir untersuchten so sehr abweicht, dafs kaum ein Beobachtungsfehler die Ursache seyn konnte.

Löwig giebt folgende Zusammensetzung an:

	berechnet.		gefunden.
7 At. Kohlenstoff . . .	55,05	—	55,60
6 „ Wasserstoff . . .	3,85	—	4,36
4 „ Sauerstoff	41,16	—	40,04
	100,00	—	100,00.

Diese bedeutende Differenz im Kohlenstoff machte mir eine Wiederholung meiner Versuche wünschenswerth, da ich möglicherweise eine unreine Substanz oder ein Gemenge verschiedener Substanzen analysirt hatte, obgleich meine

*) Poggendorff's Annal. Bd. XLVI. S. 45, und diese Annalen Bd. XXXII. S. 277.

beiden Analysen, unter sich übereinstimmend, mit Anemonin von verschiedenen Krystallisationen gemacht waren.

Eine kleine Quantität des untersuchten Anemonins wurde daher noch drei Mal umkrystallisirt und dann analysirt.

I. 188 Anemonin gaben 0,427 Kohlensäure u. 0,073 Wasser.

Nochmals krystallisirt gab eine zweite Analyse:

II. 0,211 Anemonin gaben 0,481 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

	I.		II.
Kohlenstoff	62,797	—	63,00
Wasserstoff	4,314	—	4,37
Sauerstoff	32,889	—	32,63
	100,000	—	100,00.

Vorigen Sommer hatte Herr Kindt die Güte, mir ohngefähr 5 Grm. eines ganz aufserordentlich reinen, schön krystallisirten Anemonins zu senden, verschiedene Umstände nöthigten mich bis jetzt die Untersuchung desselben zu verschieben. Um zu sehen, ob dieses Produkt dieselbe Zusammensetzung, wie der früher untersuchte Körper zeigte, unternahm ich eine Elementaranalyse, welche genau zu demselben Resultat, wie die frühern Analysen führte.

0,405 Anemonin gaben 0,921 Kohlensäure und 0,152 Wasser oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,879
Wasserstoff	4,169
Sauerstoff	32,952
	100,000.

Die Verbindung mit Bleioxyd wurde wie früher durch Kochen dargestellt, das heifse Filtrat versetzte ich mit starkem Alkohol; hierbei fällte sich ein unlösliches Anemonin-Blei, doch war diese Verbindung, wie die Zahlenresultate zeigen, eine mehr basische, als die krystallisirte, was sich leicht erklären läfst, durch die Einwirkung des Alkohols.

0,284 Salz gaben 0,162 Blei und Bleioxyd, davon waren 0,135 Blei = 0,145 Bleioxyd. 172 Bleioxyd entsprechen 60,56 pCt. Oxyd. 0,232 Salz gaben 0,058 Bleioxyd und 0,076 Blei oder im Ganzen 0,1398 Bleioxyd = 60,28 pCt.

Ein Versuch, den Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, mifsglückte mir durch Zerspringen der Röhre.

Nach der Formel $C_{15} H_{12} O_6 + 2 PbO$ erhält man folgende Zusammensetzung:

			in 100 Theilen.
15 At. Kohlenstoff . .	1146,525	—	24,86
12 „ Wasserstoff . .	74,877	—	1,62
6 „ Sauerstoff . . .	600,000	—	13,03
2 „ Bleioxyd . . .	2789,000	—	60,49
	4610,402	—	100,00.

Ich versuchte nun noch Löwig's Anemonsäure darzustellen. Nach seinen Analysen des Anemonins und der Anemonsäure unterscheiden sich beide so, dafs letztere die Elemente von einem Aequivalent Wasser mehr enthält, als der erstere Körper, welcher in Berührung mit Alkalien diefs Wasser aufnimmt und so die Anemonsäure bildet. Die Wiederholung des Versuchs schien mir schon defswegen wichtig, da das Anemonin, welches wir beide untersuchten, so verschiedene Zusammensetzung zeigte. Wie schon oben bemerkt, löst Anemonin sich in Barytwasser auf, es bildet, sowohl in der Kälte als in der Wärme, nur im letztern Falle ungleich schneller, eine gelbe neutrale Lösung.

Ich löste defshalb 1 Grm. Anemonin in überschüssigem Barytwasser, die noch schwach alkalische Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gefällt und die von überschüssiger Kohlensäure durch Erwärmen befreite klare Lösung mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Der hellgelbliche Niederschlag gab nun bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0,221 Grm. der Bleiverbindung gaben 0,121 Bleioxyd. 0,389 Grm. gaben 0,380 Kohlensäure und 0,077 Wasser.

		berechnet.		gefunden.
9 At. Kohlenstoff .	687,915	— 27,13	—	27,01
8 „ Wasserstoff .	49,918	— 1,97	—	2,19
4 „ Sauerstoff . .	400,000	— 16,05	—	16,05
1 „ Bleioxyd . .	1394,500	— 55,06	—	54,75
	2532,333	— 100,00	—	100,00.

Löwig fand:

	berechnet.		gefunden.
7 At. Kohlenstoff . . .	20,25	—	20,66
10 „ Wasserstoff . . .	2,42	—	2,41
6 „ Sauerstoff . . .	23,29	—	23,14
1 „ Bleioxyd	54,04	—	53,79
	100,00	—	100,00.

Dieser mit Blei verbundene Körper ist also offenbar ein Zersetzungsprodukt des Anemonins, mit dem es darin übereinstimmt, dafs in beiden Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser enthalten sind.

Aufser diesem genannten Zersetzungsprodukt bleibt noch ein zweites bei dem durch Kohlensäure aus der Barytlösung gefällten Baryt. Schon die gelbe Farbe dieses Niederschlags zeigt, dafs es nicht reiner kohlensaurer Baryt ist. Löst man ihn in Essigsäure und fällt den Baryt durch Schwefelsäure, so bleibt in der Auflösung eine gelbe krystallisirbare organische Substanz, die, mit Ammoniak versetzt, weder Blei- noch Silbersalze fällt, wie der in der unlöslichen Bleiverbindung enthaltene Körper $C_9 H_8 O_4$; die Quantität dieses zweiten Zersetzungsproduktes war zu gering, um weiter untersucht werden zu können.

Von dem 1 Gr. Anemonin erhielt ich kaum 0,700 Gr. der unlöslichen Bleiverbindung; auch dies scheint dafür zu sprechen, dafs die Zersetzung beim Auflösen des Anemonins

in Alkalien nicht so einfach ist, wie Löwig sie bei dem von ihm untersuchten Körper fand, denn sonst hätte durch Aufnahme von Wasser und Bleioxyd das Gewicht des Anemonins sich wenigstens verdoppeln müssen.

Diese erhaltenen Resultate müssen einstweilen so unvollkommen bleiben, bis ich neue Quantitäten Anemonin erhalte. Ich werde dann auch den mit dem Anemonin aus dem Destillat sich ausscheidenden, aber nicht krystallinischen Körper untersuchen, die Anemonsäure nach Schwarz, die weder in Alkohol, noch Aether oder Wasser löslich ist.

Die aus den Elementaranalysen erhaltenen Zahlenresultate geben für seine Zusammensetzung keinen festen Anhaltspunkt in Hinsicht auf den Wasserstoff.

I. 0,348 Gr. dieses Pulvers gaben 0,731 Kohlensäure und 0,141 Wasser.

II. 0,336 Gr. gaben 0,714 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

III. 0,323 Gr. gaben 0,693 Kohlensäure und 0,131 Wasser.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	58,08 —	58,76 —	59,35
Wasserstoff . .	4,50 —	4,53 —	4,51
Sauerstoff . . .	37,42 —	36,71 —	36,14
	100,00 —	100,00 —	100,00.

Hiernach lassen sich zwei Formeln berechnen:

	$C_{30} H_{28} O_{14}$		$C_{30} H_{26} O_{14}$.
Kohlenstoff . .	59,29	Kohlenstoff . .	59,47
Wasserstoff . .	4,52	Wasserstoff . .	4,21
Sauerstoff . .	36,19	Sauerstoff . .	36,32
	100,00.		100,00.

Die gefundenen Zahlen passen wohl besser zur letzten Formel, obgleich der gefundene Wasserstoff 0,3 pCt. mehr

beträgt, als dieser angiebt, während der nach der ersten Formel berechnete Wasserstoffgehalt mit dem gefundenen vollkommen genau übereinstimmt. Wegen der schweren Verbrennbarkeit des Körpers war aber etwas chlorsaures Kali ans Ende der Röhre gebracht und dadurch der gewöhnliche Ueberschufs an Wasserstoff noch vermehrt; es bildete sich stets auch ein Anflug von Wasser im Chlorcalciumrohr, ehe noch die Substanz selbst verbrannte und bei allen Analysen andrer Körper gab daher auch der Versuch stets 0,2 bis 0,3 pCt. Wasserstoff mehr, als die Rechnung. In seiner Anleitung zur organischen Analyse giebt Liebig an, dafs man in der Regel 0,006 Gr. Wasser zu viel erhalte. 0,623 Gr. Substanz gaben 0,131 Gr. Wasser oder corrigirt 0,125 Gr., diefs beträgt in 100 Theilen 4,29 Wasserstoff, also wie die zweite Formel es angiebt, die daher wohl die richtigere seyn dürfte. Die Bildung dieser Anemonsäure (Schwarz) beruhte also hiernach darauf, dafs 2 Atome Anemonin = C_{30} H_{24} O_{12} 1 At. Wasser und 1 Atom Sauerstoff aufnehmen.

Ueber die Bernsteinunterschwefelsäure;

von *Demselben.*

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Benzoëunterschwefelsäure wünschte ich auch das Verhalten der Bernsteinsäure gegen wasserfreie Schwefelsäure kennen zu lernen, denn da beide organische Säuren sich gegen Schwefelsäurehydrat gleich verhalten, schien es mir nicht unwahrscheinlich, dafs auch in dem angeführten Fall ähnliche Produkte sich bilden würden.

Wie bei der Darstellung der Benzoëunterschwefelsäure, leitete ich den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf

die in einem Kolben befindliche Bernsteinsäure, wobei Abkühlung nöthig ist, da die Absorbtion des Dampfes unter bedeutender Wärmeentwickelung erfolgt. Es bildet sich hierdurch eine braune, zähe, durchsichtige Masse; hierbei entwickelt sich durchaus keine schweflige Säure, wenn die Bernsteinsäure nicht empyreumatisches Oel enthielt, in diesem Fall bildet sich allerdings dieses Gas und die Masse wird fast ganz schwarz und undurchsichtig.

Beim Verdünnen der zähen Masse mit Wasser scheidet sich häufig der gröfste Theil der Bernsteinsäure unverändert aus, diefs geschah oft, ich mochte wasserfreie oder krystallisirte Bernsteinsäure angewandt haben; diefs wird aber leicht verhindert, wenn man die Masse vor dem Verdünnen bei gewöhnlicher Temperatur von 15° vielleicht 24 Stunden ruhig stehen läfst oder wenn man sie einige Stunden im Wasserbade bis auf 40° oder 50° erwärmt; auch hierbei entwickelte reine Bernsteinsäure nie schwefligsaures Gas.

Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde die Lösung mit kohlensaurem Baryt oder Blei behandelt, welches so lange zugesetzt wurde, bis Chlorbarium oder salpetersaurer Baryt das Filtrat nicht mehr trübte. Die vom schwefelsauren *Baryt oder Blei* abfiltrirte Flüssigkeit wird dann durch essigsauren Baryt oder essigsaures Blei vollkommen gefällt, man kann auch vorher die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisiren; stellt man aber ein Bleisalz dar, so mufs die Flüssigkeit wenigstens etwas sauer bleiben, um die Bernsteinsäure, welche noch dabei seyn könnte, in der Auflösung zu behalten.

Aus dem gut ausgewaschenen Bleisalz läfst sich die Säure am leichtesten, durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff vollkommen rein darstellen; die Verdampfung darf aber nicht im Wasserbade geschehen, denn hierbei wird ein Theil der Säure zersetzt, man erhält eine braune

Masse, welche eine Spur freier Schwefelsäure enthält; die Entwickelung von schwefliger Säure bemerkte ich hierbei nicht, doch mufste die geringe Menge, die sich bilden konnte, angenommen, dafs die Unterschwefelsäure sich in schweflige Säure und Schwefelsäure zerlegte, auch leicht der Beobachtung entgehen, denn, wie gesagt, es war nur eine Spur Schwefelsäure gebildet. Dafs übrigens Unterschwefelsäure und nicht Schwefelsäure in der Verbindung sey, schlofs ich aus dem Verhalten des Kalisalzes, das wie das entsprechende benzoëunterschwefelsaure Salz, beim Erhitzen ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali hinterliefs. Beim Verdampfen der farblosen Flüssigkeit im luftleeren Raume bilden sich in der syrupdicken Lauge warzenförmige Krystalle, welche aber auch nach längerer Zeit nicht vollkommen trocken wurden, so dafs man sie hätte pulvern können, sie blieben immer zähe und zogen rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, so dafs eine Elementaranalyse nicht mit ihnen vorgenommen werden konnte, ich versuchte defshalb nur, den Gehalt an Unterschwefelsäure zu bestimmen. Mit kohlensaurem Kali und Salpeter erhitzt, erhielt ich:

I. von 0,542 Gr. der Säure 0,537 Gr. schwefels. Baryt.

II. von 0,369 Gr. Säure 0,367 Gr. schwefelsauren Baryt.

Der erste Versuch giebt für 100 Säure 99,08, der zweite 99,45 schwefelsauren Baryt.

Die Zusammensetzung dieser Säure $= C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 8 H_2 O$ angenommen, hätte man 99,2 pCt. schwefelsauren Baryt erhalten müssen.

Die trockene Säure ist wahrscheinlich $C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 4 H_2 O$.

In Wasser und Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, ihr Geschmack ist stark sauer, beim Erhitzen verbreitet sie nicht die erstickenden Dämpfe der Bernsteinsäure, die auch in höchst geringer Menge so stark auf die Respirationsor-

gane wirken, sie zersetzt sich und hinterläfst eine schwer verbrennliche Kohle. Sie sättigt die Basen vollständig und scheidet die Essigsäure aus ihren Salzen aus.

Nimmt man die Bernsteinsäure $= C_4 H_4 O_3 + H_2 O$, so haben sich in der Bernsteinunterschwefelsäure 2 At. jener Säure mit 2 At. Schwefelsäure so zersetzt, dafs von 2 Aeq. $= C_8 H_8 O_6$, 1 Aeq. Wasserstoff an 1 Aeq. Sauerstoff der Schwefelsäure trat, wodurch diese zu Unterschwefelsäure wurde, das gebildete Wasser verbindet sich mit den 2 At. basischen Wassers der Bernsteinsäure und einem vierten Atomen Wasser, welches aus den Elementen der Bernsteinsäure gebildet wurde; diese 4 At. Wasser verbinden sich dann mit der wasserfreien Säure als basisches Wasser, die Säure ist also eine vierbasische.

$$2(C_4 H_4 O_3 + H_2 O) + 2 S O_3 = C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 4 H_2 O.$$

Einfacher läfst sich diese Zersetzung übersehen, wenn wir das Atomgewicht der Bernsteinsäure $= C_8 H_8 O_5 + 3 H_2 O$ setzen, dann verbindet sich einfach 1 At. Bernsteinsäure mit 2 At. Schwefelsäure; aus 2 At. Wasserstoff der ersten und 1 At. Sauerstoff der zweiten, bildet sich Wasser, was sich mit den 3 At. Wasser der Bernsteinsäure verbindet.

Der Hergang ist dann genau derselbe, wie bei Bildung der Benzoëunterschwefelsäure:

$$C_{14} H_{10} O_3 + H_2 O + 2 S O_3 = C_{14} H_8 O_8 + S_2 O_5 + 2 H_2 O.$$

$$C_8 H_6 O_5 + 3 H_2 O + 2 S O_3 = C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 4 H_2 O.$$

Die Anzahl der Aequivalente der fixen Basen variirt in den Salzen von 1 bis 4, die Summe der Aequivalente von Wasser und Basen ist in den trockenen Salzen natürlich immer $= 4$. Diese Zusammensetzung des Salze macht es wahrscheinlich, dafs die trockene Säure 4 Aequivalente Wasser enthält.

Kalisalz. Wird die Säure so weit mit kohlensaurem Kali versetzt, dafs die Flüssigkeit vollkommen neutral oder

schwach alkalisch reagirt, diese Lauge dann unter der Luftpumpe concentrirt, bis ihre Consistenz syrupähnlich ist, so erhält man nach mehreren Tagen nur wenige und höchst zerfliefsliche Krystalle; wurde diese Lauge dann mit noch etwas Säure versetzt, so erstarrte sie nach kurzer Zeit fast durch und durch zu einem krystallinischen Brei. Durch Umkrystallisiren läfst sich diefs Salz leicht vollkommen rein erhalten, durch Aufgiefsen von Alkohol auf die Mutterlauge wird die Krystallisation bedeutend beschleunigt; das so erhaltene weifse Salz zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne aber zu zerfliefsen, in absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich, in 80 pCt. haltendem Weingeist nur wenig, in Wasser leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt schwach sauer:

Dieses Salz enthält 6 At. Wasser, von denen 2 At. nach längerer Zeit im Vacuo über Schwefelsäure entweichen, von den übrigen 4 At. lassen 3 sich durch Wärme austreiben. Unter der Luftpumpe verlor das Salz zuerst 1 At. = 2,7 pCt. Wasser, nach 3 — 4 Tagen betrug der Verlust 5,4 pCt. = 2 Atom.

I. 2,528 Salz mit 6 At. Wasser verloren 0,079 Gr. = 1 At. Wasser.

II. 1,164 Salz mit 6 At. Wasser verloren 0,063 Gr. = 2 At. Wasser.

III. 1,100 mit 4 At. Wasser verloren bei 100° 0,089 Gr. = 3 Atom.

IV. 1,109 mit 4 At. Wasser verloren bei 100° 0,089 Gr. = 3 Atom.

Diefs bei 100° getrocknete Salz = $C_8 H_4 O_8 + S_2 O_5 + 3 KO + H_2 O$, verlor bis 150° erwärmt kein Wasser mehr.

Das zuerst unter der Luftpumpe und dann bei gelinder Wärme getrocknete Salz enthielt noch 3 At. Wasser.

I. 0,502 Salz gaben 0,321 Kohlensäure *) u. 0,099 Wasser.

I. 0,424 Gr. desselben Salzes gaben 0,326 Gr. schwefelsaures Kali = 41,5 pCt. Kali.

II. 0,331 Gr. desselben Salzes gaben 0,248 Gr. schwefelsaures Kali = 40,5 pCt. Kali.

III. 0,358 Gr. desselben Salzes gaben 0,278 Gr. schwefelsaures Kali = 41,09 pCt. Kali.

Diese Zahlen stimmen am besten mit folgender Berechnung:

$$C_8\ H_4\ O_5 + S_2\ O_5 + 3\ KO + 3\ H_2O.$$

		in 100 Th.	gefunden. I.	II.	III.
8 At. Kohlenstoff	611,48	14,7	14,09		
10 „ Wasserstoff	62,40	1,5	1,68		
8 „ Sauerstoff	800,00	41,3	42,23		
1 „ Unterschwefels.	902,32				
3 „ Kali . . .	1769,73	42,5	41,50	40,50	41,09
	4145,93	100,0	100,00.		

Das zweibasische Kalisalz erhält man, wenn man das erstere mit noch mehr Säure versetzt, es krystallisirt leichter als dieses, ist leicht löslich, in kochendem Wasser fast in jeder Menge, zieht an der Luft aber keine Feuchtigkeit an, reagirt saurer, als das dreibasische Salz. Seine Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Kali's, des Kohlenstoffs und Wasserstoffs festgestellt.

0,699 Gr. Salz gaben 0,396 Kohlensäure und 0,168 Wasser.

0,354 Gr. Salz gaben 0,196 schwefelsaures Kali.

$$C_8\ H_4\ O_5 + S_2\ O_5 + 2\ KO + 6\ H_2O.$$

*) Da bei der Zersetzung dieses Salzes auf 3 At. Kali nur 2 At. Schwefelsäure bleiben, so bleibt Kohlensäure mit 1 At. Kali verbunden zurück; nach den Versuchen von Varrentrapp und Redtenbacher beträgt die Menge derselben ½ At., diese Quantität wurde der gefundenen Kohlensäure hinzugefügt und so die gegebene Quantität gefunden.

Digitized by Google

		berechnet.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff .	611,48	— 15,75	—	15,66
16 „ Wasserstoff .	99,84	— 2,56	—	2,67
11 „ Sauerstoff . .	1100,00	51,39	—	51,74
1 „ Unterschwefels.	902,32			
2 „ Kali	1179,82	— 30,30	—	29,93
	3893,46	— 100,00	—	100,00.

Beim Trocknen unter der Luftpumpe verliert dieſs Salz 1 At. Wasser : 1,005 Gr. verloren 28 Mgr. oder 3893,46 : 100 Mgr.

$$C_8\,H_4\,O_3 + S_2\,O_5 + 2\,KO + 5\,H_2O.$$

		berechnet.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff . .	611,48	— 16,16		
14 „ Wasserstoff . .	87,36	— 2,31	—	2,47
1 „ Unterschwefels.	902,32	— 23,87		
10 „ Sauerstoff . .	1000,00	— 26,46		
2 „ Kali	1179,82	— 31,20	—	31,19
	3780,98	— 100,00.		

0,629 Kalisalz gaben 0,140 Wasser. (Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.)

0,657 Salz gaben 0,379 schwefelsaures Kali.

Bei wenig erhöhter Temperatur verlor dieſs Salz 1 At. Wasser.

$$C_8\,H_4\,O_3 + S_2\,O_5 + 2\,KO + 4\,H_2O.$$

			gefunden.		
		in 100 Th.	I.	II.	III.
8 At. Kohlenstoff . .	611,48	16,66	15,71		
12 „ Wasserstoff . .	74,88	2,04	2,17		
9 „ Sauerstoff . . .	900,00	24,55	25,73		
1 „ Unterschwefels.	902,32	24,59	24,30	24,11	
2 „ Kali	1179,82	32,16	32,09	31,79	31,47
	3668,50	100,00	100,00.		

I. 0,466 Gr. Salz hatten gegeben 0,366 Gr. schwefelsauren Baryt.

II. 0,394 Gr. gaben 0,307 schwefelsauren Baryt.

I. 0,347 Gr. Salz gaben 0,206 schwefelsaures Kali.

II. 0,466 „ „ „ 0,274 „ „

III. 0,407 „ „ „ 0,237 „ „

I. 0,699 Salz gaben 0,347 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

Bei 100° verlor das Salz mit 6 At. Wasser 4 Atome, 1,351 Gr. nahmen ab um 0,154: dieſs beträgt auf 1 Aeq. = 3803,46 : 444 Gr. = nahe 4 At. Wasser.

Natronsalz. Es ist leicht in Wasser und auch in gewöhnlichem Weingeist löslich, aber schwieriger krystallisirbar, als die Kalisalze; es wurde dargestellt durch Zersetzung des bernsteinunterschwefelsauren Baryts mit schwefelsaurem Natron und Behandeln der getrockneten Masse mit Weingeist zur Entfernung des schwefelsauren Natrons.

Ammoniaksalz. Dieses Salz stellte ich so dar, dafs ich die concentrirte syrupdicke Lösung der Säure unter eine Glocke mit Ammoniak brachte; schon innerhalb weniger Stunden war die Flüssigkeit von Krystallnadeln fast ganz erstarrt und überliefs man sie noch längere Zeit der Einwirkung des Gases, so erhielt man eine feste krystallinische, fast trockene Masse. Einige Zeit in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht, war sie vollkommen trocken geworden, hatte aber auch eine schwach saure Reaction bekommen. Die Zusammensetzung des bei gelinder Wärme getrockneten Ammoniumoxydsalzes war der des auf gleiche Weise getrockneten Kalisalzes vollkommen gleich.

$$C_8\ H_4\ O_5 + S_2\ O_5 + 3\ N_2\ H_8\ O + 3\ H_2\ O.$$

	berechnet.		in 100 Th.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff . . .	611,48	—	18,21	—	18,19
34 „ Wasserstoff . . .	212,15	—	6,31	—	6,34
11 „ Sauerstoff . . .	1100,00				
1 „ Unterschwefelsäure	902,32		75,48	—	75,47
6 „ Stickstoff . . .	531,12				
	3357,07	—	100,00	—	100,00.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,389 Gr. Salz 0,222 Wasser und 0,256 Kohlensäure; bei einer qualitativen Bestimmung des Stickstoffs erhielt ich auf 2062 Vol. Kohlensäure 783 Vol. Stickgas; diese Zahlen verhalten sich = 8 : 3,03, oder auf 8 At. Kohlenstoff enthält das Salz 6 At. Stickstoff.

Barytsalz. Essigsaurer Baryt wird durch die freie Bernsteinunterschwefelsäure gefällt, Chlorbarium und salpetersaurer Baryt nur durch ihre Salze; in feuchtem Zustande ist dieses Salz in Essigsäure nur in grofsem Ueberschufs in der Wärme löslich, freie Salpeter- oder Salzsäure lösen es leicht; einmal getrocknet, löst es sich viel schwieriger, in Essigsäure fast gar nicht mehr.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält 3 At. Baryt und 1 At. Wasser, was über 200° nicht ausgetrieben wird.

$$C_8\,H_4\,O_5 + S_2\,O_3 + 3\,BaO + H_2O.$$

	berechnet.	in 100 Th.	gefunden. I.	II.
8 At. Kohlenstoff . .	611,485	12,175	11,376	11,908
6 „ Wasserstoff . .	37,438	0,745	0,961	0,931
6 „ Sauerstoff . . .	600,000	11,951	12,865	12,149
1 „ Unterschwefelsäure	902,320	17,957	17,980	17,943
3 „ Baryt	2870,640	57,162	56,818	56,979
	4021,883	100,000	100,000	100,000.

I. 1,013 Gr. Barytsalz, mit Salpeter geglüht, hinterliefs beim Auflösen in Essigsäure 0,588 Gr. schwefelsauren Baryt, hieraus berechnet sich 17,980 pCt. Unterschwefelsäure. Die vom Baryt abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelsäure noch 0,287 schwefelsauren Baryt: aus der Summe beider Zahlen = 0,875 Gr. schwefelsauren Baryt berechnet sich 56,818 pCt. Baryt.

II. 0,576 Gr. Barytsalz, wie das vorige behandelt, liefsen

Digitized by Google

0,334 schwefelsauren Baryt und aus dem Filtrat wurden noch 0,166 Gr. dieses Salzes gefällt.

I. 1,086 Gr. Salz gaben 0,389 Kohlensäure und 0,094 Wasser.

II. 1,014 Gr. Salz gaben 0,385 Kohlensäure und 0,085 Wasser.

Zu der gefundenen Kohlensäure wurde dann noch 1 At. dieser Säure gerechnet, die mit dem dritten Atom Baryt verbunden blieb.

In überschüssiger Bernsteinunterschwefelsäure löst sich dieſs Barytsalz, beim Verdampfen unter der Luftpumpe erhält man Krystalle; dieses Salz scheint ein einbasisches zu seyn.

Kalksalz. Die Säure löst beim Digeriren mit Marmor in der Kälte diesen leicht auf, doch bleibt die Flüssigkeit sauer, das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, nicht im gewöhnlichen Alkohol, es ist nicht krystallisirbar. In dem bei 100° getrockneten Salz wurde der Kalk als schwefelsaures Salz bestimmt.

0,243 Kalksalz gaben 0,146 Gyps = 24,6 pCt. Kalk; hieraus berechnet sich ein zweibasisches Kalksalz mit 2 At. Wasser = $C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 2 Ca O + 2 H_2 O$; die Berechnung giebt 23,9 pCt. Kalk.

Das Bittererdesalz ist nicht krystallisirbar.

Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Cobalt- und Nickelsalze werden durch das bernsteinunterschwefelsaure Kalisalz nicht gefällt.

Bleisalze. Wird die saure Flüssigkeit, aus welcher durch Bleiweiſs die freie Schwefelsäure entfernt wurde, unmittelbar mit essigsaurem Blei gefällt, so schlägt sich ein Salz mit 3 At. Bleioxyd nieder; versetzt man die saure Flüssigkeit aber zuerst mit Ammoniak, doch so, daſs sie noch deutlich sauer reagirt, so erhält man einen Niederschlag, der 4 At. Bleioxyd enthält.

Digitized by Google

Neutralisirt man das dreibasische Kalisalz mit Ammoniak, so dafs es sich vollkommen neutral gegen Lakmus zeigt, und fällt dann mit essigsaurem Blei, so reagirt die überstehende Flüssigkeit deutlich sauer.

Diese Bleisalze sind im reinen Zustande weifs, zuweilen mit einem Stich ins Gelbe, sie sind nicht in Essigsäure löslich, nur wird dem vierbasischen Salz beim Kochen damit 1 Atom Bleioxyd entzogen, selbst bei einem grofsen Ueberschufs von freier Essigsäure löst das Bleisalz sich nicht, besonders wenn es vorher getrocknet war; setzt man dann aber etwas Ammoniak hinzu, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar, Ueberschufs von Ammoniak bewirkt dann wieder Fällung des Salzes; freie Salpeter-, Salz- und Bernsteinunterschwefelsäure selbst lösen die Niederschläge ziemlich leicht.

Durch Essigsäure läfst sich daher beigemengte Bernsteinsäure leicht trennen, da diese Säure das essigsaure Blei nicht fällt.

Das dreibasische an der Luft getrocknete Salz enthält noch 4 Aeq. Wasser.

I. 1,191 Salz gaben 0,374 Kohlensäure und 0,135 Wasser.

I. 0,667 Salz gaben 0,565 Gr. schwefelsaures Blei.

II. 0,526 „ „ 0,441 „ „ „

Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung folgendermafsen:

$$C_8\,H_4\,O_5 + S_2\,O_5 + 3\,PbO + 4\,H_2O.$$

	berechnet.	in 100 Th.	gefunden. I.	II.
8 At. Kohlenstoff . .	611,48	9,164	8,683	
12 „ Wasserstoff . .	74,88	1,122	1,259	
9 „ Sauerstoff . . .	900,00	27,014	27,745	
1 „ Unterschwefelsäure	902,32			
3 „ Bleioxyd . . .	4183,50	62,700	62,313	61,615
	6672,18	100,000	100,000.	

Digitized by Google

Beim Trocknen bei 100° verlor 1 Gr. des Salzes 0,049 Gr. Wasser, bei einem zweiten Versuch 0,053, dieſs entspricht 3 Atomen, die Rechnung giebt 0,055 Gr. Wasser.

Dieses getrocknete Salz ist also $= C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 3 PbO + H_2 O$. In 100 Theilen dieses Salzes sind nach der Formel 66,04 Bleioxyd. Bei der Bleibestimmung erhielt ich einmal 66,205 pCt. Oxyd, von 0,390 Salz 0,351 schwefelsaures Bleioxyd; ein zweiter Versuch gab mir von 0,368 Salz 0,328 schwefelsaures Salz, entsprechend = 65,565 pCt. Oxyd.

Das vierbasische Salz enthält im lufttrockenen Zustande noch 4 At. Wasser, noch unter 100° gehen diese weg und das Gewicht ändert sich dann nicht mehr, wenn man es auch bis 250° erhitzt.

1,533 Gr. Salz verloren bei 100° 0,085 Wasser = 5,54 pCt., nach der Rechnung gäben 4 At. Wasser 5,57 pCt.

I. 0,299 getrocknetes Salz hinterliefsen 0,298 schwefelsaures Bleioxyd = 99,66 pCt.

II. 0,344 Gr. desselben Salzes gaben 0,345 Gr. schwefelsaures Blei = 100,2 pCt.

III. 0,327 Gr. desselben Salzes gaben 0,325 Gr. schwefelsaures Blei = 99,38 pCt.

IV. 0,292 Gr. desselben Salzes gaben 0,290 Gr. schwefelsaures Blei = 99,315 pCt.

I. 2,112 Gr. trockenes Salz gaben 0,618 Kohlensäure und 0,096 Wasser.

II. 0,991 Gr. trockenes Salz gaben 0,271 Kohlensäure und 0,044 Wasser.

$C_8 H_4 O_5 + S_2 O_5 + 4 PbO$.

		in 100 Th.	gefunden. I.	II.	III.	IV.
8 At. Kohlenstoff	611,48	8,027	8,090	7,541		
4 „ Wasserstoff	24,96	0,328	0,504	0,493		
5 „ Sauerstoff	500,00	18,422	18,138	18,256		
1 „ Unterschwfls.	902,30					
4 „ Bleioxyd	5578,00	73,233	73,268	78,710	73,112	73,084
	7616,76	100,000	100,000.			

Die freie Säure fällt das salpetersaure Silberoxyd nicht, mit Ammoniak bildet sich weifses unlösliches bernsteinunterschwefelsaures Silberoxyd; beim Auswaschen wurde dieses Salz aber jedes Mal vollkommen zersetzt, es wurde dunkelgrün, und der Silbergehalt variirte bedeutend.

Die Zusammensetzung dieser Doppelsäure läfst sich nun auf verschiedene Weise betrachten; sie ist offenbar der Verbindung der Benzoë- und Schwefelsäure analog und beide Doppelsäuren müssen sich gleich erklären lassen.

Bei Untersuchung des einbasischen Salzes der Benzoëunterschwefelsäure fand Mitscherlich, dafs es die Bestandtheile von 1 Atom wasserfreier Benzoësäure und 2 Atom Schwefelsäure enthalte; nach einer später im Laboratorium in Giefsen vorgenommenen Analyse des zweibasischen Barytsalzes, fand ich, dafs die Säure hierin die genannten Bestandtheile minus 1 At. Wasser enthalte, da nun die Salze dieser Säure beim Zersetzen ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz hinterliefsen, so zog Liebig hieraus den Schlufs, dafs diefs fehlende Wasser gebildet sey aus dem Sauerstoff von 2 At. Schwefelsäure und aus dem Wasserstoff der Benzoësäure, und dafs diefs gebildete basische Wasser sich zu dem in der Benzoësäure schon vorhandenen hinzuaddirt; die Säure ist daher eine zweibasische und bei der Verbindung behielten sowohl die Unterschwefelsäure als die veränderte Benzoësäure ihre Sättigungscapacität.

In seinem neuesten Jahresbericht*) nimmt Berzelius die Zusammensetzung der Benzoëunterschwefelsäure so an, dafs bei Vereinigung von Benzoësäure und Schwefelsäure erstere allein verändert wird, sie verliert die Elemente von 1 At. Wasser, dieser neue Körper ist keine Säure mehr, er

*) 19er Jahrgang. S. 410.

verbindet sich mit 2 Atom Schwefelsäure, ohne auf ihre Sättigungscapacität zu influiren und die beiden Atome dieser Säure sättigen die Basen.

Auch Mitscherlich*) nimmt an, dafs in diesen Verbindungen von organischen mit anorganischen Säuren, die letztere die Sättigungscapacität der neuen Säure bestimme. Nun sättigt aber die Bernsteinunterschwefelsäure, welche die Elemente von 2 At. Schwefelsäure enthält, 4 At. Basis. Ist das Atom der Bernsteinsäure = $C_4 H_4 O_3$, und verbinden sich 2 At. Schwefelsäure mit 2 At. dieser Säure, so behalten beide Säuren in dieser neuen Säure ihre volle Sättigungscapacität, doch haben sich dann noch 2 At. Wasser aus den Elementen von 2 At. der wasserfreien Säure $C_4 H_4 O_3$ gebildet. Wie kommt es aber dann, dafs nicht auch die Benzoësäure in der Verbindung mit Schwefelsäure ihre Sättigungscapacität behalten hat, und dafs die neue Säure anstatt einer dreibasischen, eine zweibasische ist?

Ist die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure = $C_8 H_6 O_5$, so giebt sie Wasserstoff und Sauerstoff ab, um 1 At. Wasser zu bilden, sie sättigt dann nur noch 2 At. Basis, und nach der Verbindung mit 2 At. Schwefelsäure sättigt die Doppelsäure also 4 At. Basis. Jedenfalls ist dann die Bilder Benzoëunterschwefelsäure verschieden von der der Bernsteinunterschwefelsäure. Nehmen wir aber die hypothetisch wasserfreie Bernsteinsäure, $C_8 H_6 O_5$, als dreibasische Säure, und nehmen wir in der zusammengesetzten Säure nicht Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure an, so ist, wie früher erwähnt, der Hergang bei der Bildung beider Doppelsäuren derselbe, es ist dann einleuchtend, warum die eine Säure eine zweibasische, die andre eine vierbasische seyn mufs, und ich glaube, nur auf diese Weise läfst sich

*) Erdmann's Journal Bd. XXII. S. 198.

Digitized by

die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoesäure und Bernsteinsäure gleichmäfsig erklären.

Auf der andern Seite ist wohl die Zusammensetzung dieser Bernsteinunterschwefelsäure ein Grund mehr für die Annahme, dafs das Atomgewicht der Bernsteinsäure nicht $C_4 H_4 O_3$, sondern das doppelte oder $C_8 H_8 O_6$ ist, im krystallisirten Zustande verbunden mit 3 Atomen Wasser.

Die Pseudo-Essigsäure.

Neue Säure, aus der Zersetzung der Weinsäure durch Gährung hervorgegangen;

von *C. Nöllner* aus Darmstadt.

Die Erfahrung im Gebiete der Chemie lehrt, dafs oft scheinbar einfache oder längst bekannte Körper durch genaue Versuche plötzlich als zusammengesetzte oder neue erscheinen. Kaum kann man vorsichtig genug seyn, diesen Erfahrungssatz stets zu befolgen und in einer Reihe von Versuchen in der Geduld nicht zu ermüden.

Der Grund, welcher mich bestimmt, diesen Satz an die Spitze zu stellen, bezieht sich auf die von mir vor einiger Zeit gemachte Entdeckung, dafs eine mit der Essigsäure sehr nahe verwandte Säure existirt, die ohne Zweifel schon sehr oft beobachtet, aber stets als Essigsäure erkannt wurde, wofür ich sie ebenfalls lange Zeit hielt, bis ich mich bei einem Suchen nach Ameisensäure in dieser vermeintlichen Essigsäure überzeugte, dafs ich es mit einer ganz neuen zu thun hatte, deren nähere Kenntnifs um so interessanter und wichtiger erscheinen wird, als sie mit einer so vielfache Anwendung findenden Säure verwechselt wer-

den kann und die ich deſshalb auch *falsche Essigsäure*, Pseudoessigsäure, Acidum pseud-aceticum, nennen will.

Ich muſs mich indeſs jetzt nur noch auf Andeutungen beschränken, weil meine Zeit und die mir zu Gebote stehenden Hülfsmittel mir so eben nicht gestatten, eine genaue Analyse der Säure und ihrer Verbindungen vorzunehmen, allein ich hoffe, daſs diese Andeutungen genügen werden, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand zu lenken.

Die Bildung der Pseudoessigsäure geschieht ohne Zweifel durch Zersetzung der Weinsäure mittelst Gährung, denn man erhält sie entweder durch Gährung einer Weinsteinmutterlauge, welche vielen weinsteinsauren Kalk, neben mehrern andern auch Spuren salpetersaurer Salze enthielt, oder man neutralisirt rohen Weinstein, sogenannten Weinsteinfluſs, der gegen 20 pCt. hefige Theile noch enthält, mit Aetzkalk, zersetzt das entstandene neutrale weinsaure Kali durch Kochen mit Gyps, wäscht das schwefelsaure Kali aus, überläſst den feuchten weinsauren Kalk in heiſsen Sommertagen der Gährung und destillirt zuletzt mit Schwefelsäure. Während der Gährung sowohl, als besonders zuletzt beim Zusatz der Schwefelsäure, wird dabei eine bedeutende Menge Kohlensäure entwickelt.

Läſst man gereinigten oder auch rohen Weinstein für sich durch Gährung zersetzen, so erhält man immer nur Essigsäure und keine Spur der neuen Säure, wie ich überhaupt nie eine gleichzeitige Bildung von reiner mit Pseudo-Essigsäure beobachten konnte, sondern entweder nur die Eine oder die Andere erhielt, ohne mit Gewiſsheit bestimmen zu können, ob eine gewisse Temperatur, Elektricität oder die Gegenwart oder Bildung eines dritten Körper dabei wesentlich war; da indeſs bei allen günstigen Resultaten Kalk vorhanden war, so könnte man wohl die Vermuthung

Digitized by Google

hegen, dafs der Kalk eine prädisponirende Rolle dabei spielt, ähnlich wie es bei der Salpeterbildung der Fall ist.

Unter keinen Verhältnissen gelang es mir, kleine Mengen im Winter in einer geheitzten Stube darzustellen, vermuthlich wegen dem dabei zu häufig vorkommenden Temperaturwechsel, welcher allen Gährungen so hinderlich ist.

Die concentrirte Säure, durch Destillation des möglichst entwässerten Bleisalzes mit concentrirter Schwefelsäure im Oelbade erhalten, stellt eine vollkommen farblose Flüssigkeit dar, die bei dieser Concentration dem Geruch nach kaum von Essigsäure zu unterscheiden ist; wird sie aber mit Wasser verdünnt, so tritt der ganz eigenthümliche, entfernt mit dem von sauer gewordener Stärke, Menschenschweifs und Schweizerkäse zu vergleichende, höchst widerliche Geruch hervor, der, auf die Hand und in ein Zimmer gebracht, so lange und stark daran haftet, dafs er nur mit gröfster Mühe davon zu entfernen ist und nur durch den in der Nase und Augen hervorbringenden Reiz an Essigsäure erinnert.

Mit einigen Basen bildet sie Salze, welche den essigsauren so ähnlich sind, dafs sie nur durch ihre verschiedene, weit geringere Sättigungscapacität darin erkannt wird. Ihre Verbindungen mit Blei, Magnesia und Natron dagegen, sind so verschieden und eigenthümlich, dafs uns dadurch ein Mittel an die Hand gegeben ist, sie auf's leichteste zu unterscheiden und zu trennen.

Fast alle Verbindungen haben die Eigenschaft, in kleinen trocknen Stückchen auf Wasser geworfen, ähnlich dem Camphor eine äufserst lebhafte rotirende Bewegung zu zeigen, die aber beim Blei- und Barytsalz durch die Gegenwart der geringsten Menge Kohlensäure oder Schwefelsäure verhindert wird.

Pseudo-essigsaures Bleioxyd.

Neutrales erhält man nur schwierig aus einer sauren Auflösung bei sehr starker Kälte und sehr concentrirter Flüssigkeit in blumenkohlähnlichen Gebilden, an denen selbst unter dem Microskop keine bestimmte Form zu erkennen ist.

Es enthält nur wenig Wasser, schmilzt in der Hitze, wobei es leicht einen Theil Säure verliert und basisch wird.

An sehr feuchter Luft zerfliefst es.

Basisches erhält man durch Kochen des neutralen mit überschüssigem Bleioxyd, schon aus einer mehr verdünnten Auflösung, aber nur bei so niederer Temperatur, dafs sie einige Grade des Gefrierpunktes des Wassers nicht übersteigt, wobei es aber dennoch nicht eher als nach 14 Tagen zu krystallisiren beginnt, selbst wenn man die Krystallisation durch eingehängte Fäden und Krystalle zu beschleunigen sucht. Hat die Krystallisation alsdann einmal begonnen, so vergehen noch acht Tage, bis dieselbe beendigt ist. Die abgegossene Flüssigkeit hat dann nur noch ein spec. Gewicht von 1,075.

Auf diese Weise erhält man alsdann sehr schöne, grofse, regelmäfsige, vollkommen wasserhelle, quadratische Octaeder, die, noch in der Lauge gesehen, nicht von Alaunkrystallen zu unterscheiden sind. Nimmt man aber einen solchen Krystall aus der Flüssigkeit und berührt ihn, namentlich mit der warmen Hand, so wird er augenblicklich opallisirend, schmilzt und verursacht dabei auf der Hand eine so bedeutende Kälte, dafs man es schon auf diese Weise vor allen andern Salzen durch das Gefühl erkennen kann.

Bei niederer Temperatur und in luftdicht verschlossenen Gefässen halten sich diese Krystalle lange von etwas opallisirendem Ansehen, in trockner kalter Luft verwittern sie und bei einer nur wenig erhöhten Temperatur, schon unter

Digitized

15° R., schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, wovon sie über 42 pCt. enthalten.

Geschieht dieses Zerfliefsen nur sehr langsam, so beginnt dasselbe gewöhnlich zuerst im Innern der Krystallmasse und es bleibt zuletzt eine leere dünne Hülse von der Form der Krystalle zurück.

Mit weniger Krystallwasser und etwas veränderter, mehr tafelförmiger Form, erhält man dieses basische Salz, wenn man die grofsen Krystalle für sich in der Wärme zerfliefsen und wieder erkalten läfst, oder die Auflösung stärker eindampft, als nöthig ist, um die schönen Octaeder zu erhalten. Es krystallisirt schon innerhalb 8 Tagen und bedarf dann einer um viele Grade höheren Temperatur, als das vorher erwähnte Salz, um wieder zu schmelzen.

Durch das leichte Zerfliefsen dieser Bleisalze bei warmer und durch das Wiederkrystallisiren bei kühler Witterung, ereignet sich nur allzuhäufig der fatale Umstand, dafs die zur Aufbewahrung nöthigen gläsernen oder steinernen Gefäfse, durch die bei der Krystallisation jedesmal stattfindende Ausdehnung zersprengt werden, gleichsam im Sommer auffrieren, so dafs man leicht seinen ganzen Vorrath Salz verlieren kann, wenn man sich nicht durch ein zweites untergesetztes Gefäfs vor einem solchen Fall gesichert hat.

Bringt man eine sehr concentrirte Auflösung des basischen Salzes in sehr starke Kälte, wobei das Salz nicht Zeit genug hat, regelmäfsige Gestalt anzunehmen, so bilden sich in der Flüssigkeit innerhalb 12—24 Stunden halbkugelige, vollkommen durchsichtige Zeltchen, die das Licht in hohem Grade brechen und ausgezeichnete Linsen zu Mikroscopen geben würden, wenn sie luftbeständig wären; wird aber eine solche Linse mit der warmen Hand berührt, überhaupt in eine nur wenig höhere Temperatur gebracht, als die war, wobei sie gebildet wurde, so zerreifst sie vom Mittelpunkt

Digitized by Google

aus mit einem knisternden Geräusch, ganz dem eines elektrischen Funkens ähnlich. Eine Glasschale von etwa 3 Maafs Inhalt, worin solche Krystalle angeschossen waren, verbreitete bei plötzlich verändertem Wetter ein solches Geräusch, dafs es auf 25 Schritte weit gehört werden konnte. Eine Lichterscheinung fand dabei nicht statt. In Weingeist ist es leicht löslich und krystallisirt daraus schon bald nach dem Erkalten in sehr kleinen sternförmig vereinigten nadelförmigen Prismen.

Ein dem *überbasisch essigsauren Bleisalz* entsprechendes Salz erhält man durch Versetzen einer *sehr verdünnten* kochenden Auflösung des basischen Bleisalzes mit sehr verdünntem wässrigem Ammoniak. Nach dem Erkalten schlägt sich das Salz an den Wandungen des Gefäfses als krystallinisches Pulver nieder, welches, unter dem Mikroscop betrachtet, zur *einen* Hälfte eine wahre Sammlung aller möglichen Abänderungen des Octaeders darbietet, zur *andern* Hälfte mehr blätterige, sternförmig vereinigte, atlasglänzende Krystalle bildet, so dafs ich vermuthete, zwei verschiedene Salze vor mir zu haben, was sich aber nach einer mikroscopisch-chemischen Untersuchung*) nicht bestätigte.

---

*) Unter *mikroscopisch-chemischer Untersuchung* verstehe ich die Methode, die Körper vorerst unter dem Mikroscop auf krystallinische Stoffe zu untersuchen, alsdann unter dem Mikroscop zu beobachten, durch welche Agentien ein solcher Körper aufgelöst, verändert wird oder unverändert bleibt und hieraus ein Verfahren zu entnehmen, auf welche Weise ein solcher Körper rein auszuscheiden sey. Um ein für Jeden stets nahes Beispiel hiervon zu geben, will ich nur der Zwiebelschalen von Allium Cepa L. erwähnen, die in jeder Zelle des Zellengewebes eine Menge der regelmäfsigsten prismatischen und quadratischen Säulen enthalten. Ein dünnes Stückchen dieser Zwiebelschalen in einem kleinen Glasröhrchen mit Wasser gekocht, zeigt bei nachheriger Betrachtung unter dem Mikroscop die Krystalle unverändert; Weingeist und Aether verhalten sich ebenso, alle drei zogen aber Extractivstoff, Farbstoff, Harz etc. aus und es blieb nur noch Zellengewebe mit den Krystallen zurück.

Digitized by

Mit *Eisenoxyd* bildet das basische Bleisalz ein *Doppelsalz*, welches in äufserst schönen dunkelrubinrothen, mehr säulenförmigen Krystallen anschiefst, die sich gewöhnlich zu kugelförmigen Haufen vereinigen, während das eisenfreie mehr in einzelnen Krystallen sich ausbildet.

In kaltem Wasser löst es sich vollkommen klar ohne Zersetzung auf; wird es aber nur wenig erwärmt, oder gar gekocht, so scheidet sich fast alles Eisenoxyd wieder ab und das Filtrat ist kaum gefärbt, weshalb dieses Doppelsalz auch nur an sehr kühlen Orten erhalten werden kann. Hat es sich indessen in luftdicht verschlossenen Gefäfsen durch Temperaturerhöhung zerlegt und man überläfst es sich selbst längere Zeit in sehr niederer Temperatur, so löst sich alles ausgeschiedene Eisenoxyd vollkommen wieder auf und man erhält seine rubinrothen Krystalle wieder. Obgleich das Salz sehr intensiv gefärbt erscheint, so enthält es doch nicht mehr als nahe 1 pCt. Eisenoxyd.

Pseudo-essigsaures Natron krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen undeutlichen Octaedern, ist sehr leicht löslich in Wasser und zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an.

Dampft man die wässerige Lösung nur wenig weiter ein, als bis zu dem Punkte, wobei sie krystallisirt, so erstarrt das Ganze zu einer talgähnlichen, nicht krystallinischen

---

Untersucht man diese dann nochmals mit höchst verdünnter Salzsäure, so sieht man sogleich diese Krystalle verschwinden und nach einigen kleinen Versuchen findet man in Zeit weniger Minuten, dafs die Zwiebelschalen ein krystallinisches Kalksalz, verbunden mit einer organischen Säure enthalten. Aehnlich verhält sich die ganze Pflanze von Mirabilis Jalapa, wie überhaupt fast in den meisten Pflanzen solche Krystalle enthalten sind, die sich so ziemlich genau auf ähnliche Weise bestimmen lassen.

Auch in Bezug auf Praeexistenz mancher krystallinischer organischer Körper, scheinen mikroscopische Untersuchungen mehr der Beachtung werth zu seyn, als es wohl bisher geschah.

Digitized by Google

Masse, die ebenfalls leicht Wasser aus der Luft anzieht. Wird diese dann noch viel weiter verdampft, so krystallisirt das Ganze wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, die weniger leicht Wasser anzieht und sogar in trockner Luft etwas verwittert.

Ohne Zweifel existiren demnach drei bestimmte Verbindungsstufen des Natronsalzes mit Wasser. In Weingeist löst es sich leicht und krystallisirt daraus in mikroscopischen, prismatischen und quadratischen Säulen, die an trockner Luft verwittern.

Pseudo-essigsaure Magnesia krystallisirt leicht aus der concentrirten Auflösung in kugelförmigen krystallinischen Haufen.

Zieht nur in sehr feuchter Luft Feuchtigkeit an.

Pseudo-essigsaurer Baryt krystallisirt warzenähnlich; unter dem Mikroscop als büschelförmig vereinigte Fäden, ähnlich den Conferven, erscheinend. Luftbeständig.

Pseudo-essigsaures Kupfer. Neutrales, krystallisirt in blaugrünen 6seitigen Tafeln, die leicht zerfallen. *Basisches*, ist dem Grünspan ähnlich.

Pseudo-essigsaures Quecksilberoxyd krystallisirt ähnlich dem essigsauren in atlasglänzenden Schuppen, die aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur und Einwirkung von Licht die Säure verlieren und roth werden.

Pseudo-essigsaures Silberoxyd ist eine, dem essigsauren ähnliche, schwer lösliche Verbindung, die am Licht augenblicklich schwarz wird.

100 Salz enthalten 61,3 Silberoxyd, 38,7 Pseudoessigsäure.

Das *Kalisalz* krystallisirt in der Kälte aus einer concentrirten Auflösung in langen sehr dünnen Tafeln und verhält sich wie das essigsaure; eben so ist

die *Kalkverbindung* der essigsauren ganz ähnlich, und

Digitized by Google

der *Pseudo-Essigäther* im Geruch und in äufseren Eigenschaften von gewöhnlichem Essigäther nicht zu unterscheiden.

So weit bis jetzt meine Beobachtungen; ich zweifle nicht, dafs es der Wissenschaft bald gelingen werde, jene zu vervollständigen und zu einem sichern Resultate zu gelangen.

Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule.

Es ist bekannt, dafs man sich zur Hervorbringung der gröfsten galvanischen Wirkungen nicht mehr so unbequemer, riesenmäfsiger und dabei so wenig beständiger Apparate zu bedienen braucht, wie früher, sondern dafs man in der neuesten Zeit gelernt hat, mit kleinen und bequemen Apparaten dieselben Wirkungen zu erhalten. Am meisten leistet in dieser Art eine Kette nach Angabe des Herrn Grove. Sie besteht aus kleinen Zellen oder Cylindern von gebranntem, Flüssigkeiten einsaugendem Pfeifenthon, die mit Salpetersäure gefüllt und in andere Gefäfse mit verdünnter Schwefelsäure gestellt werden. In die Salpetersäure werden Platten oder Streifen von dünnem Platinblech, in die umgebende verdünnte Schwefelsäure amalgamirte Zinkplatten gestellt und mit starken Kupferdrähten die nöthigen Verbindungen gemacht *). Die Kostbarkeit der Platinplatten beschränkte bisher den Gebrauch dieser sonst so äufserst kräftigen und bequemen Säulen. Professor Poggendorff hat nun die wichtige Entdeckung gemacht, dafs die Platin-

*) Poggendorff's Annalen Bd. XLVIII. S. 300. Bd. XLIX. S. 511.

platten mit fast gleichem Erfolg durch *Eisenplatten* ersetzt werden können.

„Jetzt beschäftigen mich," schreibt Prof. Poggendorff vom 1. Mai d. J. „die Ketten mit zwei Flüssigkeiten, die „offenbar die gröfste Aufmerksamkeit verdienen und noch „so wenig studirt sind. Ich habe gegen 50 solcher Ketten „dargestellt und gefunden, dafs sie fast alle den unschätz- „baren Vortheil gewähren, einen constanten Strom zu geben, „so dafs man also genaue Messungen machen kann ..... Nur „eines von praktischem Nutzen will ich Dir mittheilen, dafs „man nämlich in der Grove'schen Säule das theure Platin „sehr wohl durch Eisen, Stahl oder Gufseisen ersetzen kann, „sobald man statt der gewöhnlichen Salpetersäure *concentrirte „rauchende* Säure nimmt. Man kann diese rauchende Säure „sogar mit Vortheil mit 1 bis 1½ Th. gewöhnlicher Sal- „petersäure verdünnen, oder so weit, dafs das Eisen noch „nicht angegriffen wird. Letzteres ist nothwendig, denn „nimmt man die Säure zu dünn, so wird das Eisen bekannt- „lich mit grofser Heftigkeit angegriffen. In der starken „Säure bleibt das Eisen so blank wie Platin. Hier die Ele- „mente der besagten Ketten für concentrirte rauchende „Säure und Schwefelsäure mit vier Theilen Wasser verdünnt. „Das Zink war amalgamirt.

		Elektromotorische Kraft.		Widerstand.
Zink / Platin	—	100,00	—	13,120
Zink / Eisen	—	78,62	—	11,275
Zink / Stahl	—	86,99	—	12,927
Zink / Gufseisen	—	89,63	—	12,913

Digitized by Google

0,76m, welche 0,6775 Grammen elektrolysirtem Wasser entsprechen. Das Zinkaequivalent für diese Wassermenge ist 2,428. Der Zinkverbrauch in der ersten Zelle betrug 2,48, in der zweiten 2,47, in der dritten 2,78. Es wird daher schon bei dieser dreipaarigen Combination der möglichst gröfste ökonomische Effect erreicht, nämlich auf ein Aequivalent Zink in jeder Zelle oder auf drei Aequivalente Zink im Ganzen ein Aequivalent Wasser zersetzt. Eine sechspaarige Säule von der erwähnten Gröfse gab 1105 Cubikcentimeter Knallgas in 14 Minuten. Der Zinkverbrauch in den einzelnen Zellen betrug für diese Gasmenge 2,568, 2,468, 2,400, 2,640, 2,510. Der Theorie zufolge hätte dieser Verbrauch 2,12 betragen müssen. Die Säule erhält 5 Zoll lange ziemlich dicke Platindräthe constant glühend, und erzeugt zwischen Kohlenspitzen einen kleinen Flammenbogen, dessen Glanz das Auge kaum ertragen kann.

Es dürfte nicht zu bezweifeln seyn, dafs diese Batterie für die Anwendung electromagnetischer Kräfte von Wichtigkeit werden kann. Ich bin gegenwärtig mit der Construction einer electromagnetischen Maschine beschäftigt, durch die ich das magnetische Moment vollständiger, als es bisher geschehen ist, realisiren zu können hoffe. Sie besteht aus zwei Systemen gekreuzter Magnete, von denen das eine fest steht, das andere aber vor dem ersteren um seine Achse beweglich ist, an welcher Achse die durch einen Gyrotropen commutirten Magnete nach Art der Speichen eines Rades befestigt sind, so dafs nicht allein die Pole, sondern die ganze Länge der Magnetstäbe wirksam wird.

Marburg, den 14 Mai 1841.

Digitized by

Ueber die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff;

von *C. Völckel.*

Aus der Vereinigung des Cyans und Schwefelwasserstoffs entspringen zweierlei Verbindungen, eine krystallisirte gelbe, welche von Gay-Lussac, und eine krystallisirte orangerothe, welche von Wöhler entdeckt worden ist. Der gelbe Körper wird erhalten, wenn die Gase in feuchtem Zustande über Quecksilber zusammengelassen werden, wobei sich 2 Vol. Cyangas mit 3 Vol. Schwefelwasserstoff condensiren *). Der rothe Körper entsteht, wenn man Wasser oder Alkohol zuerst mit Cyangas und hernach mit Schwefelwasserstoffgas sättigt **). Ueber seine Zusammensetzung sind Versuche von Liebig und Wöhler angestellt worden ***). Nach ihnen besteht er aus $C_6 N_6 H_{12} S_6 + H_2 O$, Hr. Professor Wöhler hat mich aufgefordert, die Analyse dieses Körpers unter seiner Leitung zu wiederholen und einige Untersuchungen über seine eigentliche Natur vorzunehmen. Ich habe folgende Resultate erhalten.

Leitet man die beiden Gase zu gleicher Zeit in Alkohol und zwar so, dafs das Cyangas im Ueberschufs vorhanden ist, so nimmt der Alkohol allmälig eine gelbe Farbe an und nach seinem Verdunsten erhält man den gelben Körper in einer strahligen Krystallisation. Es bildet sich hierbei nichts Anderes, man erhält keine Spur von der rothen Verbindung. Ist dagegen das Schwefelwasserstoffgas im Ueberschufs, so geht die anfängliche rothe Farbe des Alkohols bald in eine lebhafte gelbrothe über, und es scheidet sich der rothe

*) Annales de Chimie Bd. XCV. S. 136.

**) Poggend. Annal. Bd. III. S. 177.

***) A. a. O. Bd. XXIV. S. 167.

Digitized by Google

Körper in kleinen Krystallen aus. Offenbar bildet er sich aus dem gelben, der zuerst entsteht. Aber dieser Uebergang scheint nicht momentan zu geschehen, daher es auch nöthig ist, in die Flüssigkeit noch eine Zeit lang Schwefelwasserstoffgas zu leiten, nachdem man die Einleitung des Cyangases bereits unterbrochen hat. Man erhält dann nur den rothen Körper und keine Spur von dem gelben. Versäumt man dieses, so erhält man beide zusammen. Das Verhalten ist dasselbe, wenn man Wasser statt Alkohol anwendet, nur ist hierbei der Verlauf weniger deutlich zu beobachten, da alsdann der gelbe Körper bald für sich eine Zersetzung zu erleiden anfängt und sich an die Wände des Gefäfses eine braune Substanz absetzt. Auch ist dann ein viel längeres Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich. Von der beigemengten braunen Substanz kann übrigens der rothe Körper durch Auflösen in heifsem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren leicht gereinigt werden. War er in Alkohol gebildet, so mufs er ebenfalls umkrystallisirt werden, weil ihm anfänglich eine Spur Schwefeläthyl oder Mercaptan hartnäckig anhängt.

1) *Die rothe Verbindung.* Die Eigenschaften dieses schönen Körpers sind schon früher so vollständig beschrieben worden, dafs ich hier nur von seiner Zusammensetzung und seinen Metamorphosen zu reden habe. Meine Analysen gaben folgende Resultate *):

I. 0,375 Grm. gaben 0,274 CO_2 und 0,1165 aq.

II. 0,501 „ „ 0,362 CO_2 und 0,156 aq.

III. 0,441, mit einem Gemische von Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 1,717 schwefelsauren Baryt = 53,715 pCt. Schwefel.

---

*) Zur Absorbtion der schwefligen Säure war zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein Rohr mit Bleisuperoxyd angebracht.

IV. 0,373, mit einem Gemische von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 1,445 schwefelsauren Baryt = 53,16 pCt. Schwefel.

V. 0,451, auf dieselbe Art oxydirt, gaben 1,744 schwefelsauren Baryt = 53,37 pCt. Schwefel.

Professor Wöhler hatte früher durch Oxydation mit Königswasser 53 pCt. Schwefel erhalten. Das Mittel aus diesen vier Schwefelbestimmungen ist = 53,31.

Aus diesen Analysen geht mit Gewifsheit hervor, dafs der Körper keinen Sauerstoff enthält und dafs er nur nach der Formel $C_2 N_2 H_2 S_2$ zusammengesetzt seyn kann.

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
2 At. Kohlenstoff	20,19 —	20,366 —	19,939
2 „ Stickstoff	23,38		
2 „ Wasserstoff	3,30 —	3,479 —	3,452
2 „ Schwefel	53,13 —	53,312	
	100,00 —	100,000.	

Zur Bestimmung seines Atomgewichts suchte ich die Bleiverbindung zu analysiren. Es ist dies bekanntlich ein lebhaft gelbes Pulver, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Man erhält sie am besten durch Fällung einer kalten Lösung des rothen Körpers in Alkohol mit essigsaurem Blei, von dem man einen Ueberschufs vermeiden mufs, weil dadurch die Verbindung, besonders wenn man nicht rasch abfiltrirt, partiell zersetzt zu werden anfängt. Sie darf nicht in der Wärme getrocknet werden; zu den Analysen wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 1,1305 Grm. gaben 0,297 Kohlensäure u. 0,074 Wasser.
II. 1,5085 „ „ 0,411 „ „ 0,101 „
III. 0,593 „ „ 0,558 schwefelsaures Blei = 64,37 pCt. Blei.

Digitized by Google

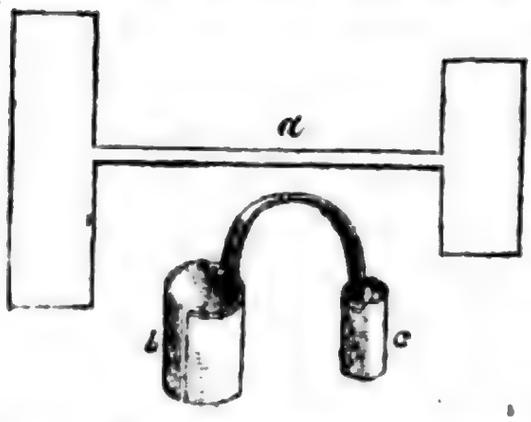
„Vom Widerstand kömmen hier 4,36 (Zoll Argentan-„draht von $\frac{1}{6}$ Linie Durchmesser) auf den Schliefsungsdraht. „Bei *gleicher* Plattengröfse kann man also $\frac{9}{10}$ der Wirkung „der Grove'schen Säule mit Eisen erlangen. Das fehlende „Zehntel ist leicht durch Vergröfserung der Platten zu er-„setzen. Uebrigens ist der Strom eben so constant, wie bei „der Grove'schen Säule."

Indem wir, Prof. Weber und ich, diese Versuche wiederholten, kamen wir auf die Idee, zu versuchen, ob nicht auch dann ein starker Strom entsteht, wenn man in *beide* Flüssigkeiten Eisen tauchen läfst, indem man die amalgamirte Zinkplatte in der Schwefelsäure ebenfalls mit einer Eisenplatte vertauscht. Es war wahrscheinlich, dafs sich das Eisen in der concentrirten Salpetersäure zu dem Eisen in der verdünnten Schwefelsäure wie Platin zu Zink verhalten werde. Diese Vermuthung hat sich auf eine überraschende Weise bestätigt, wir bekamen blofs mit Eisen und seinen zwei Flüssigkeiten eine Kette von der kräftigsten Wirkung, eine Erscheinung, die für die Theorie der Säule im Allgemeinen und für die Erforschung der galvanischen Wirkungen des Eisens in's Besondere gewifs von grofsem Interesse ist. Es sind zwar schon früher Ketten zusammengestellt worden, bei denen zwei gleichartige Metalle mit zwei ungleichartigen Flüssigkeiten combinirt werden (Siehe Fechner im Repertorium der Experimentalphysik p. 454); indessen scheint nur die Existenz und Richtung des Stroms Interesse erregt zu haben, die weitere Benutzung und Untersuchung aber durch die Schwäche und Unbeständigkeit der Wirkung verhindert worden zu seyn. Eine so starke und constante Wirkung, wie die hier in Rede stehende, wodurch diese Art von Ketten wirklich brauchbar und nützlich und einer genauen Untersuchung fähig werden, ist neu und verdient besonders beachtet und weiter verfolgt zu werden,

Digitized by Google

wenn anders nicht Prof. Poggendorff seine viel umfassende Untersuchung bereits auch hierauf erstreckt hat. Jeder ist nun in den Stand gesetzt, sich mit der gröfsten Leichtigkeit eine galvanische Kette von grofser Kraft und constanter Wirkung herzustellen. Eine kleine Anzahl von bogenförmigen Eisenblechstreifen und von Thongefäfsen ist dazu hinreichend; die starke Salpetersäure ist die einzige bedeutendere Ausgabe, die in Betracht kommt.

Die nähere Einrichtung unseres Apparats war folgende:



Wir liefsen starkes und blank gescheuertes Eisenblech in Gestalt von Fig. *a* schneiden und dann die beiden Platten zu Cylindern zusammenbiegen, so dafs sie durch den schmalen bogenförmig geformten Streifen verbunden blieben, wie Fig. *b c* zeigt. Die schmäleren Cylinder *c* wurden in die Salpetersäure der Thongefäfse gestellt, die breiteren Cylinder *b* aber tauchten in die verdünnte Schwefelsäure und umgaben die Thongefäfse, die in Bechergläsern in dieser Säure standen. Die gröfseren Eisencylinder hatten ohngefähr nur drei Quadratzoll Oberfläche. Zwei solcher Paare brachten einen dünnen Platindraht, zwei Zoll lang, zum Weifsglühen und bewirkten eine sehr lebhafte Zersetzung des Wassers.

Die Entwickelung von Wasserstoffgas an der in der Schwefelsäure stehenden Platte ist nur sehr schwach. Sie kann ganz vermieden werden, wenn man *verzinntes* Eisenblech (Weifsblech) anwendet, bei welchem der Zinnüberzug dieselbe Wirkung hervorbringt, wie die Amalgamation beim Zink, ja es scheint vor diesem noch Vorzüge zu besitzen. Apparate ganz von Gufseisen werden wahrscheinlich die zweckmäfsigsten seyn.

Digitized by Google

Unsere Thoncylinder waren von den vortrefflichen, die in Berlin gemacht werden. Die Masse scheint verglühte Porzellanmasse zu seyn. Uebrigens kann man vielleicht zur Noth auch hessische Schmelztiegel anwenden. W.

Ueber eine neue Construction der galvanischen Säule;

von *R. Bunsen.*

Ich habe mich in dieser Zeit mit einigen Versuchen über die vortheilhafteste Construction einer Zink-Kohle-Batterie beschäftigt, die zu sehr befriedigenden Resultaten geführt haben. Man erhält durch heftiges Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Coaks eine poröse, aber ausserordentlich feste, fast metallglänzende Kohle, die sich sehr leicht mit den Werkzeugen der Holzarbeiter bearbeiten läfst, und die dem Platin in der elektrischen Spannungsreihe sehr nahe steht. Die eigenthümliche Beschaffenheit dieser Kohle macht es möglich, sie in der Gestalt von Zellen anzuwenden, wodurch die bei den constanten Batterien nöthigen porösen Thonzellen entbehrlich werden. Füllt man eine solche, mit amalgamirtem Zink combinirte Zelle mit geeigneten Oxydationsmitteln an, um durch secundäre Zersetzung die Ausscheidung des Wasserstoffs und den Absatz von Zink und Zinkoxyd an der Kohle zu beseitigen, so erhält man eben so constante, als kräftige Wirkungen. Ich habe mich anfangs zu dieser Oxydation des Salpeters, des chromsauren und chlorsauren Kalis, oder einer Chlormischung aus Kochsalz und Braunstein bedient, deren Wirkung indessen wegen der an der Kohle durch Elektrolyse freiwerdenden Basen nicht so constant ist, als bei Anwendung von concentrirter Salpe-

Digitized by Google

tersäure, die mit Sand zu einer breiigen Masse gemischt, von der Kohle hinlänglich zurückgehalten wird, und die sich durch Hinzugiefsen neuer Säure in dem Maafse, als sie verbraucht wird, ersetzen läfst. Die Kohle, welche durch Berührung mit Salpetersäure bedeutend an Festigkeit zunimmt, läfst sich leicht reinigen, und übertrifft an Dauerhaftigkeit selbst noch das Platin, welches die Anwendung einer vollkommen chlorfreien Salpetersäure nöthig macht, und der dünnen Platten wegen, in welchen es zu der Grove'schen Combination angewandt wird, grofse Vorsicht in der Behandlung erfordert. Eine einzige Zinkplatte, drei Zoll hoch und vier Zoll breit, mit einer entsprechenden Kohlenzelle combinirt, giebt bei dem Schliefsen der Kette lebhafte Funken, bringt feine Kohlenspitzen zum Glühen, verbrennt Eisendrath Nr. 8, und erhält einen zolllangen Platindrath von der Dicke eines Pferdehaares constant im Glühen. Unterbricht man den Schliefsungsdrath in einem Voltameter durch Salzsäure, Jodkalium, Bleioxydlösung, Silbersolution etc., so erhält man eine sichtbare Gasentwickelung und in wenigen Minuten bedeutende Ausscheidungen von Jod und krystallinischen Metallvegetationen. Ein solches Paar durch ein Voltameter geschlossen, dessen Platten aus amalgamirtem Zink bestehen, giebt in 6 Minuten $^1/_{10}$ Liter Wasserstoff in Salzsäure-Lösung, die sich dabei fast bis zum Kochen erhitzt. Diese Gasmenge wird, wie das beistehende Schema zeigt, durch den Effect eines einfach geschlossenen Paares erzeugt:

$$\left(\begin{array}{cccccc} Cl_2\,H_2 & & C & Zn & Cl_2\,H_2 & Zn. \\ \cdots\cdots & \text{———} & & & \cdots\cdots & \text{———} \end{array}\right)$$

Drei Elemente von den angegebenen Dimensionen zu einer Säule combinirt, gaben bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, welche 8,4 pCt. wasserfreie Säure enthielt, in 25 bis 30 Minuten 1137 Cubikcentimeter Knallgas bei 0° und

IV. 0,582 Grm. gaben 0,546 schwefelsaures Blei = 64,12 pCt. Blei.

Prof. Wöhler hatte früher 64,0 und 64,5 Blei gefunden. Das mittel aus diesen vier Bleibestimmungen ist = 64,24.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für die Bleiverbindung folgende Zusammensetzung:

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
2 At. Kohlenstoff . . .	7,49	— 7,26	— 7,53
2 „ Stickstoff . . .	8,64	— 8,41	— 8,71
2 „ Wasserstoff . . .	0,61	— 0,72	— 0,74
2 „ Schwefel . . .	19,73		
1 „ Blei	63,53	— 64,24	

Man sieht also, dafs die Formel $C_2\ N_2\ H_4\ S_2$ die absolute Anzahl von Atomen in diesem Körper ausdrückt und dafs bei seiner Vereinigung mit Blei 1 Aeq. Wasserstoff ausgeschieden wird, an dessen Stelle 1 Aeq. Metall tritt. In der Zusammensetzung und dem Verhalten könnte man ihn mit dem Mercaptan vergleichen, wonach er als eine Verbindung = $C_2\ N_2\ H_3\ S + H_2S$ zu betrachten wäre, und die Bleiverbindung = $C_2\ N_2\ H_2S + PbS$. Kocht man dieselbe mit Wasser, so verwandelt sie sich in Schwefelblei, es entwickelt sich Cyangas und in dem Wasser findet man den rothen und den gelben Körper. Indem sich das Schwefelblei von der Verbindung $C_2\ N_2\ H_2S$ trennt, zerlegt sich diese sogleich und von 5 At. derselben = $C_{10}\ N_{10}\ H_{10}\ S_5$ entstehen 2 Aeq. Cyan = $C_4\ N_4$ und 1 At. von dem rothen und 1 At. von dem gelben Körper = $C_2\ N_3\ H_4\ S_2$ und $C_4\ N_4\ H_6\ S_3$. Dieselbe Zersetzung findet mit Silber bei gewöhnlicher Temperatur statt. Vermischt man eine Auflösung des rothen Körpers mit salpetersaurem Silber, so fällt sogleich,

Digitized by Google

unter Entwickelung von Cyangas, schwarzes Schwefelsilber nieder.

In kalter Kalilauge löst sich der rothe Körper auf und Säuren scheiden ihn wieder ab, zum Beweis, dafs auch die Verbindung $C_2\ N_2\ H_2 S + K S$ wenigstens in Auflösung existirt. Kocht man ihn aber mit *concentrirter* Kalilauge, so wird er bekanntlich in Schwefelcyankalium, Cyankalium und Schwefelkalium verwandelt. Ganz anders verhält sich eine *verdünnte* Kalilauge. Kocht man ihn damit, so erhält man Ammoniak, oxalsaures Kali und Schwefelkalium und es wird keine Spur Schwefelcyankalium gebildet. In dem ersteren Fall wird also aller Wasserstoff von 2 At. des Körpers mit dem Sauerstoff von 4 At. Kali als Wasser abgeschieden, in dem andern Fall zersetzt sich 1 At. des Körpers mit 2 At. Kali und 1 At. Wasser und bildet 2 At. Schwefelkalium, 1 At. oxalsaures Kali und 1 Aeq. Ammoniak.

Dieses letztere Verhalten erinnert sogleich an das des Oxamids, und vergleicht man die Zusammensetzung beider Körper mit einander, so findet man, dafs sie in der That einerlei Zusammensetzungsweise haben, dafs der rothe Körper das Oxamid ist, worin die zwei Sauerstoffatome durch Schwefelaequivalente vertreten sind. Mit Kalium-Sulfhydrat $(K S + H_2 S)$ könnte er sich in Ammoniak und in das der Oxalsäure proportionale Kohlensulfid $= C_2 S_3$ verwandeln. Aber dieses Schwefelsalz veranlasst die Bildung von Schwefelammonium und Abscheidung der gewöhnlichen braunen Cyansubstanz. Von Ammoniak wird er nicht verändert, weder vom liquiden, noch vom trockenen, was auffallend genug ist. Schweflige Säure ist ohne Wirkung darauf und selbst von Chlorgas wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Beim Erwärmen darin wird er zerstört, unter Bildung von Chlorschwefel. Durch Kochen seiner Auflösung mit Quecksilberoxyd wird er nicht verändert.

Digitized by

Trockenes Chlorwasserstoffsäuregas ist selbst bei 100° ohne Wirkung darauf. Kocht man ihn aber mit verdünnter Salzsäure, so wird er in Schwefelwasserstoff, Oxalsäure und Ammoniak verwandelt, also ebenfalls ganz analog dem Verhalten des Oxamids.

Sein übriges Verhalten ist schon aus der früheren Untersuchung bekannt.

2) *Die gelbe Verbindung.* Sie bildet sich leicht in beliebiger Menge, wenn man die beiden Gase zusammen in Alkohol leitet, so dafs stets das Cyangas in kleinem Ueberschufs vorhanden ist. Aber sie ist so leicht zersetzbar, dafs es mir nicht gelang, davon solche Quantitäten in reinem Zustande zu erhalten, um sie genau untersuchen zu können. Läfst man den Alkohol verdunsten, sey es in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur, so zersetzt sie sich fast gänzlich und verwandelt sich in eine braune schwefelhaltige Substanz. In ihrer Auflösung verhält sie sich sehr ähnlich der rothen Verbindung, nur wird sie durch basische Oxyde noch viel leichter zersetzt. Mit kaustischem Kali verhält sie sich vollkommen, so wie die rothe Verbindung. Mit Silberauflösung giebt sie sogleich Schwefelsilber und Cyangas. Sie wird aber selbst nicht von basischem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Mit essigsaurem Kupferoxyd giebt sie einen braungelben Niederschlag, der sich jedoch rasch zersetzt. Es war mir daher nicht möglich, ihr Atomgewicht und ihre Elementarzusammensetzung durch eine Verbrennungsanalyse zu bestimmen. Indessen ist ihre Zusammensetzung von Gay-Lussac durch Beobachtung der Gas-Volumina, die sich einander condensiren, bestimmt worden. Nach ihm besteht sie aus 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas, sie ist also $= C_4 N_4 H_6 S_3$. Nimmt man an, dafs sie von analoger Natur sey, wie die rothe, so kann sie als $2 C_2 N_2 H_2 S + H_2 S$ betrachtet werden. Aber in

Digitized by Google

ihrer Zusammensetzung zeigt sie noch eine andere merkwürdige Beziehung, insofern sie nämlich, wenn man die obige Formel verdoppelt, die Zusammensetzung des Allantoïns hat; sie ist Allantoïn, worin die Sauerstoffatome durch Schwefeläquivalente vertreten sind $= C_8\ N_8\ H_{10}\ S_3 + H_2S$.

Neue Stickstoff- und Schwefel-haltige Benzoylverbindungen;

von *A. Laurent.*

In verschiedenen Abhandlungen habe ich gezeigt, wie bei scheinbar gleichen Umständen gewisse Körper auf das rohe Bittermandelöl eine ungleiche Einwirkung ausüben. Schwefelsäure, Chlor und namentlich Ammoniak erzeugen damit bald diese bald jene Producte und diese Producte sind öfters von denen verschieden, die man mit dem reinen Oel erhält. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium verhalten sich fast wie Ammoniak. Die Producte, welche sie erzeugen, variiren je nach den Umständen, unter denen man sie mit dem Oel zusammenbringt oder je nach der Beschaffenheit des Oels selbst. Ich habe auf diese Art wenigstens acht verschiedene Körper erhalten; die meisten davon konnte ich aber nur ein- oder zweimal und zwar in so geringer Menge oder so wenig rein darstellen, dafs ich ihre Untersuchung unterlassen mufste.

Sulfobenzoylwasserstoff (Hydrure de sulfobenzoïle).

Diese Verbindung erhielt ich fast immer durch Auflösen von 1 Vol. rohem Bittermandelöl in 8 — 10 Vol. Alkohol und langsamen Zusatz von 1 Vol. Schwefelammonium. Die Flüssigkeit trübt sich nach einigen Minuten und setzt ein weifses mehlartiges Pulver ab.

Digitized by

Erhitzt man die alkoholische Auflösung des Oels vorher zum Sieden, so bringt ein geringer Zusatz von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium oder von Schwefelammonium in einigen Secunden einen weifsen, voluminösen Niederschlag hervor. Wäscht man diesen auf einem Filter wiederholt mit kochendem Alkohol, so hat man gewöhnlich reinen Sulfobenzoylwasserstoff.

Fällt man, wie eben angegeben, heifs, aber bei Anwendung des ätherischen Oeles von Kirschkernen, so entstehen zuweilen auf dem Filter aus langen Nadeln gebildete strahlige Gruppirungen einer Materie, die ich nicht untersuchen konnte. Sie lösen sich in kochendem Alkohol auf, beim Verdampfen der Auflösung erhält man aber an ihrer Stelle eine ölartige Materie, die gewöhnlich einige krystallinische Blättchen enthält.

Erhitzt man ein Gemenge von 8—10 Vol. Alkohol und 1—2 Vol. Schwefelammonium zum Sieden, so entsteht auf Zusatz einiger Tropfen Bittermandelöl ein sehr dicker ölartiger, gelber Niederschlag, der keinen Sulfobenzoylwasserstoff enthält.

Von durch Kali und Eisenchlorür gereinigtem Bittermandelöl wurde die bei der Destillation zuerst übergegangene Hälfte in Alkohol gelöst und mit Schwefelammonium gelöst; es entstand ein Niederschlag von Sulfobenzoylwasserstoff. Die Destillation wurde unterbrochen, als in der Retorte noch ohngefähr der sechste Theil des angewandten Oels enthalten war.

Dieser Rückstand gab mit Alkohol und Schwefelammonium keinen Sulfobenzoylwasserstoff. Bei dreimaliger Wiederholung dieses Versuchs mit drei verschiedenen Oelen bildeten sich bald krystallisirbare, bald harzartige Körper.

Das zuerst destillirte Zehntel wurde in dem sechsfachen Volum Alkohol gelöst und mit 1 Vol. Schwefel-

Digitized by Google

ammonium versetzt; nach 8tägiger Berührung hatte sich noch nichts abgesetzt; dies war das einzigemal wo bei diesen Versuchen sich nichts bildete; gewöhnlich schied sich entweder ein ölartiger, harzartiger oder ein krystallinischer Körper ab.

Bringt man Bittermandelöl mit dem Schwefelammonium und dem 1—2fachen Vol. Alkohol oder auch ohne Alkohol, in Berührung, so erzeugt sich kein Sulfobenzoylwasserstoff; dasselbe ist der Fall, wenn man Aether, statt des Alkohols, nimmt. Ich werde weiter unten auf die unter diesen Umständen auftretenden Producte zurückkommen.

Der Sulfobenzoylwasserstoff ist weifs, pulverig und zeigt unter dem Mikroscop abgerundete Körner, die kleiner als die Stärkmehlkörner sind, ohne Spuren von Krystallisation. Obschon er geruchlos zu seyn scheint, so nehmen doch die Hände, womit man ihn berührt hat, einen sehr unangenehmen, haftenden, lauchartigen Geruch an. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Bei Berührung mit Aether wird er plötzlich flüssig, durchsichtig und löst sich in geringer Menge auf; setzt man alsdann einige Tropfen Alkohol zu, so wird er sogleich wieder fest und pulverig.

Zwischen 90 und 95° wird er weich; nach dem Schmelzen wird er beim Erkalten wieder fest, bleibt aber durchsichtig ohne zu krystallisiren; bei stärkerem Erhitzen wird er gelbröthlich und krystallisirt dann beim Erkalten in verlängerten, glänzenden Blättchen; er unterliegt aber dann einer Zersetzung, unter Verwandlung in andere Producte.

Durch Destillation wird er in mehrere krystallisirte Producte zersetzt, auf die ich in einer anderen Abhandlung zurückkommen werde.

Auf Kohlen geworfen oder auf einer Glasplatte erhitzt entwickelt er einen äufserst unangenehmen, sich weit verbreitenden Geruch. Kochende Salzsäure entwickelt damit

Digitized by Google

langsam etwas Schwefelwasserstoff. Salpetersäure zersetzt ihn, in gelinder Wärme, schnell in Bittermandelöl oder in Benzoesäure und in Schwefelsäure. Brom bildet damit, unter lebhafter Zersetzung, Bromwasserstoffsäure und eine ölartige, nicht untersuchte Materie. Schwefelsäure verändert ihn in der Kälte nicht; beim Erwärmen löst er sich darin mit sehr reicher carminrother Farbe auf; Wasser zerstört diese Farbe unter Fällung einer flockigen Materie. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt ihn langsam; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein röthliches Oel ab, das beim Sieden mit Salpetersäure Benzoesäure zu liefern scheint. Säuren entwickeln aus der alkalischen Auflösung Schwefelwasserstoff.

I. 0,300 gaben 0,745 Kohlensäure und 0,142 Wasser.
II. 0,300 „ 0,746 „ „ 0,140 „

0,400 gaben, mit Salpetersäure zersetzt, und mit salpetersaurem Baryt gefällt, 0,750 schwefelsauren Baryt = 25,86 pCt. Schwefel.

Dieß entspricht:

		berechnet.		gefunden. I.	gefunden. II.
14 At. Kohlenstoff	1070	— 69,15	—	68,66	68,75
12 — Wasserstoff	75	— 4,85	—	5,24	5,18
2 — Schwefel	402	— 26,00	—	25,86	25,86
	1547	— 100,00	—	99,76	99,79.

Diese Verbindung entspricht also dem Benzoylwasserstoff, worin die beiden Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind.

Sulfazobenzoylwasserstoff (Hydrure de sulfazobenzoïle).

Man erhält diese Verbindung gewöhnlich in geringer Menge bei der Bereitung des Sulfobenzoylwasserstoffs. Sie setzt sich in krystallinischen Blättchen ab, wenn man die alkoholische Auflösung der freiwilligen Verdunstung überläßt. In größerer Quantität erhält man sie fast immer nach einem der beiden folgenden Verfahren:

Digitized by Google

1) Man löst Bittermandelöl in seinem 4—5fachen Vol. Aether, setzt 1 Vol. Schwefelammonium zu und läfst das Ganze 14 Tage oder 1 Monat lang stehen. Es bildet sich eine weifse krystallinische Kruste, die aus Aether umkrystallisirt werden mufs, um sie rein zu haben.

2) Man bringt 1 Vol. Bittermandelöl mit 1 oder 2 Vol. Schwefelammonium zusammen; nach 14 Tagen, bisweilen erst nach 1—2 Monaten, ist das Oel mehr oder weniger in eine feste gelbe Masse, von krystallinischem oder harzartigem Ansehen, verwandelt. Durch Waschen mit kaltem Aether entzieht man ihr eine ölartige Materie; den Rest reinigt man durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Aether.

Gewöhnlich bilden sich mit Schwefelammonium und dem Oel andere Materien. Bei einer Bereitung erhielt ich nur eine dicke, ölige Substanz und Benzoylazotid, ohne Sulfazobenzoylwasserstoff. Bei anderen Bereitungen bildete sich noch, aufser diesem letzteren Körper, bald Benzoylazotid, bald ein weifses, in Aether unlösliches Pulver, das unter dem Mikroscop nicht krystallinisch erschien. Einmal bekam ich kleine, in kochendem Aether lösliche, den Kalkspathrhomboedern etwas ähnliche Krystalle.

Es wurde nun, vorher mit Kali und Eisenchlorür geschütteltes, Bittermandelöl destillirt und das in 3 Portionen aufgefangene Destillat mit Schwefelammonium zusammengebracht.

Die erste Portion verdickte sich nach einem Monat, ohne fest zu werden; in Aether gelöst gab sie keinen Sulfazobenzoylwasserstoff. Es blieb ein weifses Pulver, welches ich nicht untersuchte.

Die zweite Portion lieferte plötzlich glänzende blättrige Nadeln, die nach 24 Stunden wieder verschwanden. Nach

Digitized by Google

einmonatlichem Contact war fast alles in Sulfazobenzoylwasserstoff verwandelt.

Die dritte blieb 1 Monat lang flüssig; nach der Abscheidung des (veränderten?) Oels mischte ich sie mit 1 Vol. Schwefelammonium; in 24 Stunden war sie theilweise in Sulfazobenzoylwasserstoff verwandelt. Die festen Producte der zweiten und dritten Portion wurden mit Aether gewaschen, der eine ölartige Materie auflöste, die mit 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Schwefelammonium zusammengebracht wurde. Durch Schütteln wurde die ölartige Materie in einigen Minuten fest; man erhielt so ein Gemenge von Sulfazobenzoylwasserstoff und sehr feine Nadeln einer anderen Materie.

Sehr oft entstehen aus dem letzten Fünftel oder Zehntel der Destillation andere Producte, die sich auch bilden, wenn man Schwefelammonium auf Benzoin (oder Benzoyl) einwirken läfst.

Der Sulfazobenzoylwasserstoff ist farblos, durchsichtig, in ziemlich wechselnder Form krystallisirt. Um die Krystalle grofs, deutlich und sehr rein zu erhalten, mufs man immer die ätherische Auflösung in einem flachen halbbedeckten Gefäfse der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es ist alsdann leicht, die Krystalle von anderen beigemengten Substanzen zu befreien.

Die Krystalle haben bisweilen Aehnlichkeit mit dem weifsen, perlmutterglänzenden, blättrigen Stilbit, ohne bestimmte Form; bisweilen bilden sie vollkommen deutliche, dem schiefen System mit rectangulärer Basis angehörende, Prismen. Die vier verticalen Kanten sind abgestumpft und die Grundfläche hat gegen die Seitenflächen eine Neigung von 83°. Sie besitzen 3 Spaltungsflächen und bilden sehr oft schöne sechsseitige Prismen, deren Grundfläche gegen die Seiten eine Neigung von 53° hat.

Digitized by Google

Berührt man die Verbindung, so riechen die Finger nach Sulfazobenzoylwasserstoff. Sie schmilzt bei 125°, bleibt nachdem durchsichtig, wie Gummi, und läfst sich, ähnlich dem Sulfazobenzoylwasserstoff, vor dem Festwerden in Fäden ziehen. Bei stärkerem Erhitzen wird sie schwach blau, dann röthlich gelb, unter Entwickelung von Ammoniak. Läfst man sie alsdann erkalten, so krystallisirt sie in Nadeln, hat aber eine völlige Zersetzung erlitten. Durch Destillation liefert sie eine ölartige Materie und die meisten der krystallisirten Producte, die man mit Sulfobenzoylwasserstoff erhält; in der Retorte bleibt Kohle.

Kochender Aether löst davon $\frac{1}{20}$ oder $\frac{1}{30}$ seines Gewichts; Alkohol zersetzt sie im Sieden sehr langsam, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Durch Salpetersäure wird sie in gelinder Wärme rasch zersetzt; auf der Oberfläche scheidet sich ein Oel ab, das Bittermandelöl zu seyn scheint, und beim Sieden bildet sich Benzoesäure. Heifse Schwefelsäure löst die Verbindung mit schön carminrother Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und es scheidet sich eine gelbe, flockige Materie ab. Brom zersetzt sie unter Aufbrausen; es bildet sich eine in Aether lösliche Materie, die beim Verdampfen des letzteren zum Theil krystallisirt; gleichzeitig entsteht Bromammonium. Eine alkoholische Kalilösung entwickelt in der Siedhitze daraus Ammoniak; durch Wasserzusatz wird ein Oel abgeschieden, das an der Luft krystallisirt; Säuren entwickeln aus der Auflösung Schwefelwasserstoff.

I. 0,300 gaben 0,792 Kohlensäure und 0,143 Wasser.
II. 0,300 „ 0,795 „ „ 0,143 „
III. 0,300 „ 0,800 „ „ 0,145 „

0,400 gaben 0,522 schwefels. Baryt = 18 pCt. Schwefel.

0,400 „ 11 C. C. Stickgas bei 0,760 M. und 15° T. = 10,2 C. C. bei 0,760 M. und 0°.

Digitized by Google

Diefs entspricht:

		berechnet.	gefunden. I.	II.	III.
126 At.	Kohlenstoff	9630 — 73,60 —	72,96	73,27	73,74
108 —	Wasserstoff	675 — 5,16 —	5,29	5,29	5,36
4 —	Stickstoff .	354 — 2,74 —	3,20	3,20	3,20
12 —	Schwefel .	2412 — 18,50 —	18,00	18,00	18,00
		13071 100,00	99,45	99,76	100,30.

Diese Formel entspricht einer Verbindung von 6 At. Sulfobenzoylwasserstoff mit 2 At. Azobenzoylwasserstoff (Hydrobenzamid):

$$6\,(C_{14}\,H_{10}\,S_2 + H_2) + 2\,(C_{21}\,H_{15}\,Az_2 + H_2)$$

oder besser, wenn man für das Aeq. des Stickstoffs, N, 50 nimmt, 2 Aeq. Sulfobenzoylwasserstoff und 1 Aeq. Azobenzoylwasserstoff:

$$2\,(C_{14}\,H_{10}\,S_2 + H_2) + (C_{14}\,H_{10}\,N_2 + H_2),$$

oder noch besser einem Aeq. Benzoyl, worin die beiden Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel und Stickstoff ersetzt sind:

$$C_{14}\,H_{10}\,S^4\,N_1 + H_2.$$

Bei einer Destillation von Bittermandelöl sammelte ich die zuletzt übergehenden Antheile für sich auf, löste sie in 4—5 Vol. Alkohol und setzte 1 Vol. Schwefelammonium zu; es fiel sogleich eine ölartige Materie nieder, die nach 24 Stunden völlig krystallisirte. Die Krystalle waren keilförmige Octaeder und besafsen alle Eigenschaften des Hydrobenzamids; sie waren mit einigen Krystallen von Sulfazobenzoylwasserstoff gemengt.

Das Schwefelammonium kann also, je nach den Umständen, den Benzoylwasserstoff in Sulfobenzoylwasserstoff oder in Sulfazobenzoylwasserstoff umwandeln.

Azobenzoyl-Schwefelwasserstoff. (Sulfhydrate d'azobenzoïle).

Ein Gemenge von 1 Vol. Bittermandelöl mit 1 Volum Schwefelammonium und 1 Vol. Ammoniak wurde in einer

Digitized by

verschlossenen Flasche 6 Monate stehen gelassen; nach Verlauf dieser Zeit war das Oel grofsentheils fest geworden; es wurde mit etwas Aether gekocht, der eine geringe Menge eines weifsen Pulvers, Azobenzoyl-Schwefelwasserstoff, zurückliefs.

Diese Verbindung ist geruchlos, fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in kochendem Aether; sie hat die Gestalt von Rhomben oder schiefwinklicher Parallelogrammen, deren spitze Winkel öfters abgestumpft sind; die aus der ätherischen Auflösung sich absetzenden Krystalle haben dieselbe Form, die mit der Loupe erkennbar sind. Die geschmolzene Verbindung bleibt durchsichtig, krystallisirt nicht beim Erkalten, entwickelt bei der Destillation Ammoniak, eine weiche, in Aether lösliche Materie und hinterläfst keine Kohle.

Mit Schwefelsäure färbt sie sich gelb; in der Wärme löst sie sich darin mit schöner, dunkler Rosafarbe. Durch Salzsäure wird sie nicht verändert. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich, unter Entwickelung rother Dämpfe auf; mit schwächerer Säure ist die Zersetzung langsam; auf der Oberfläche erscheint ein, beim Erkalten krystallisirendes Oel; dieses festgewordene Oel ist in Ammoniak nicht löslich.

Man könnte mit dieser neuen Verbindung das Benzoylazotid verwechseln; die Krystalle des letzteren sind aber unter der Loupe nicht erkennbar, sie färben sich durch Schwefelsäure nicht rosenroth und zersetzen sich bei der Destillation zum grofsen Theil in eine weifse, nadelförmig krystallisirte, in Aether fast unlösliche Materie.

0,250 gaben 0,653 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

0,209 „ 0,175 schwefelsauren Baryt = 12 pCt. Schwefel.

0,200 gaben 14 C. C. Stickgas bei 15° und 0,760 M. B. = 13,4 C. C. bei 0° und 0,760 M.

Digitized by Google

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden
14 At. Kohlenstoff . . .	1070	— 73,1	—	72,2
12 „ Wasserstoff . . .	75	— 5,1	—	5,2
1 „ Schwefel	201	— 13,8	—	12,0
⅔ „ Stickstoff	117	— 8,0	—	8,7
	1463	— 100,0	—	98,1.

Man kann diese Zusammensetzung, die indessen durch eine bessere Analyse bestätigt werden mufs, durch die Formel $C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H_2S$ = Azobenzoyl-Schwefelwasserstoff ausdrücken.

Azobenzoïdin. (Azobenzoïdine.)

Bittermandelöl wurde destillirt, ohne vorher mit Kali und Eisenchlorür geschüttelt zu seyn und die beiden ersten Drittel für sich aufgefangen. Eine Portion davon wurde in einer Flasche mit 1 Vol. Ammoniak vermischt; nach 14 Tagen war das Ganze fest geworden; durch Behandlung mit Alkohol wurden daraus in dieser Flüssigkeit ziemlich lösliche Krystalle, eine ölartige Materie und Azobenzoyl erhalten. Eine andere Portion wurde in einem Kolben mit breitem, flachem Boden mit einer 2—3 Linien dicken Schichte (einem gleichen Volumen) Ammoniak übergossen; die nach 8 Tagen festgewordene Masse wurde mit kaltem Aether behandelt, der eine ölartige, eine in Nadeln krystallisirte Materie und Azobenzoyl auflöste. Es blieb ein weifses Pulver zurück, das, mit Aether gekocht, etwas Benzoylazotid zurückliefs, gemengt mit einigen sechsseitigen, zweiflächig zugespitzten Prismen; beim Erhalten und freiwilligen Verdampfen gab der Aether kleine, sehr glänzende Krystalle, die so lange umkrystallisirt wurden, bis sie unter dem Mikroscop alle dieselbe Form hatten. Diese Krystalle sind das Azobenzoïdin.

Es ist farblos, geruchlos, durchsichtig, fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in Aether, aus dem es in schiefen

Digitized by Google

Prismen mit rectangulärer Grundfläche krystallisirt. In der Wärme schmilzt es, wird beim Erkalten fest, bleibt durchsichtig, ohne zu krystallisiren. Von kochender Salzsäure wird es zersetzt. Schwefelsäure löst es in der Wärme mit gelber Farbe, Ammoniak schlägt daraus eine weiſse Materie nieder. Beim Sieden mit Salpetersäure wird es zersetzt; aus der erkaltenden Flüssigkeit setzen sich kleine, in Wasser fast unlösliche Krystalle ab, die eine neue, in Ammoniak lösliche, von der Benzoësäure verschiedene Säure zu seyn scheinen.

Das Azobenzoyl, mit dem es verwechselt werden könnte, bildet abgeplattete, fast blättrige Krystalle und giebt mit Salpetersäure in Ammoniak unlösliche Nadeln, die öfters mit einer ölartigen Materie gemengt sind.

Das Azobenzoidin gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,300 gaben 0,905 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

II. 0,220 „ 0,665 „ „ 0,110 „

0,220 „ 22 C. C. Stickgas bei 16° und 0,765 M. = 20 C. C. bei 0° und 0,760 M.

Diefs entspricht:

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
14 At. Kohlenstoff	1070 —	83,4 —	83,4 —	83,5
11 „ Wasserstoff	68 —	5,3 —	5,6 —	5,5
5/3 „ Stickstoff	145 —	11,3 —	11,5 —	11,5
	1238 —	100,0 —	100,0 —	100,0.

Verdoppelt man diese Formel und nimmt für das Aequivalent des Stickstoffs 50 an, so hat man:

$$(C_{14}\ H_{10}\ N_2 + N) + (C_{14}\ H_{10}\ N_2 + H_2.)$$

Dieser Körper ist mit dem Azobenzoid isomer. Letzteres ist in Aether unlöslich, nicht krystallisirt, nach dem Schmelzen bildet es aber nadelförmige Krystalle. Diese Eigenschaften reichen hin, sie von einander zu unterscheiden.

Digitized by

Azobenzoïlid (Azobenzoïlide).

Bittermandelöl wurde mit Kali und Eisenchlorür geschüttelt, dann destillirt, das erste Achtel für sich aufgefangen und mit einem gleichen Volumen Ammoniak gemischt. Nach einigen Tagen setzte sich eine deutlich krystallisirte Materie ab. Nach drei Wochen war die Hälfte des Oels fest geworden; Aether zog den ölartigen Antheil aus und hinterliefs eine weifse Materie, die unter dem Mikroscop aus einerlei Krystallen bestehend sich ergab.

Diese Verbindung, die ich *Azobenzoïlid* nennen will, ist weifs, matt, geruchlos, unlöslich in Alkohol, in rhomboidalen oder unregelmäfsigen sechsseitigen Blättern krystallisirt. Aether löst davon nur Spuren auf; nach seinem Verdunsten bleiben mikroscopische Krystalle von derselben Form, wie die bei dem Contact von Bittermandelöl mit Ammoniak sich bildenden. Bei längerem Schmelzen scheint die Verbindung sich zu verändern, insofern die Krystalle weniger deutlich werden oder sie beim Erkalten fast weich bleibt. Durch Destillation zersetzt sie sich und liefert mikroscopische Prismen, in mitten einer gelben dickflüssigen Materie. Durch Salpetersäure wird die Verbindung in der Kälte weich; in der Wärme entsteht ein in allen Verhältnissen in Aether lösliches Oel. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf; Wasser trübt die Säure kaum, aber Ammoniak erzeugt darin einen weifsen Niederschlag.

0,300 gaben 0,901 Kohlensäure und 0,151 Wasser.

0,300 „ 29 C. C. Stickgas bei 15° und 0,767 M. = 27 C. C. bei 0° und 0,670 M.

Diefs entspricht:

	berechnet.		gefunden.
14 At. Kohlenstoff . . .	83,4	—	83,0
11 „ Wasserstoff . . .	5,3	—	5,6
⅔ „ Stickstoff . . .	11,3	—	12,0
	100,0	—	100,6.

Digitized by Google

Diese Verbindung ist ebenfalls isomer mit dem Azobenzoid und mit dem Azobenzoidin.

Das Azobenzoid ist nicht krystallinisch, aber nach dem Schmelzen bildet es eine undurchsichtige Masse, die unter dem Mikroscope aus elliptischen Blättchen zusammengesetzt erscheint; siedende Salpetersäure scheint sie nicht zu zersetzen, sie löst sich darin ohne Entwickelung von rothen Dämpfen auf und beim Erkalten setzen sich mikroscopische Nadeln ab, die unverändertes Azobenzoid zu seyn scheinen; sie sind unlöslich in Aether und in Ammoniak.

Schwefelsäure verhält sich gegen die drei isomeren Verbindungen fast gleich.

Benzoylinwasserstoff (Hydrure de benzoïline).

Zur Darstellung dieser Verbindung behandelt man Azobenzoylinwasserstoff mit Salzsäure; es bildet sich eine sehr dicke, ölartige Materie, die mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet wird, bis sie fest ist: es ist dieses der Benzoylinwasserstoff.

Er ist farblos, geruchlos, durchsichtig, spröde, in Alkohol und Aether leicht löslich, läfst sich unzersetzt destilliren, indem der Dampf sich zu einem Oele verdichtet, das beim Festwerden durchsichtig bleibt.

Brom bildet damit eine neue Verbindung; von siedender Salpetersäure wird sie ölartig und nur schwierig zersetzt. Bringt man zu ihrer Auflösung in dem acht- bis zehnfachen Volum siedenden Alkohols einige Tropfen Ammoniak, so setzen sich beim Erkalten schöne Nadeln von Azobenzoylinwasserstoff ab. Diese Verbindung entsteht auch ohne Anwendung von Alkohol; ebenso liefert Schwefelammonium mit der alkoholischen Auflösung Azobenzoylinwasserstoff.

0,280 gaben 0,750 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

Dieſs entspricht:

		berechnet.		gefunden.
14 At. Kohlenstoff . .	1070	—	74,35	— 74,03
12 „ Wasserstoff . .	75	—	5,58	— 5,73
2 „ Sauerstoff . . .	200	—	20,07	— 20,24
	1345	—	100,00	— 100,00.

Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung, wie der Benzoylwasserstoff, was auch durch die Analyse der folgenden Verbindung bestätigt wird.

Azobenzoylinwasserstoff (Hydrure d'azobenzoïline).

Es ist bei dem Azobenzoidin erwähnt worden, dafs das nicht mit Kali und Eisenchlorür behandelte Bittermandelöl mittelst Ammoniak eine nadelförmige, eine ölartige Materie und Azobenzoyl liefere.

Dieses Gemenge wurde in einem Kolben mit Alkohol zum Sieden erhitzt und Salzsäure zugesetzt. Nach und nach verschwand alles, bis auf eine weifse, leichte, in mikroscopischen Nadeln krystallisirte Masse, die abfiltrirt wurde. Beim Verdampfen des Alkohols setzt sich eine ölartige Materie ab; durch Aufgiefsen von Ammoniak wurde sie gröfstentheils in einigen Minuten fest; (reines oder rohes Oel, oder auch destillirtes wird niemals durch Ammoniak vor einigen Tagen oder mehreren Wochen fest). Der festgewordene Theil wurde rasch mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen. Es blieb eine weifse Substanz zurück, die 2 — 3 Mal aus Alkohol umkrystallisirt wurde; es ist diefs Azobenzoylinwasserstoff. Er ist farblos, geruchlos, siemlich leicht löslich in siedendem Alkohol; beim Erkalten scheidet er sich daraus in mehreren linienlangen Nadeln ab; es sind deutliche, gerade, sechsseitige, abgeplattete Prismen.

Der geschmolzene Azobenzoylinwasserstoff erstarrt zu strahlenförmigen Rosetten; er unterscheidet sich von allen anderen stickstoffhaltigen Benzoylverbindungen dadurch, dafs

er ohne Zersetzung destillirbar ist; er wird ferner durch Salzsäure leicht zersetzt, indem sich eine dicke, ölartige Substanz bildet, die in Berührung mit Ammoniak fest wird.

Brom zersetzt ihn unter Freiwerden von Wärme; nach dem Erhitzen, bis die Bromdämpfe verschwunden sind, bleibt eine feste, durchsichtige Substanz, die Benzoylinwasserstoff zu seyn scheint, denn sie löst sich leicht in Alkohol und giebt mit Ammoniak Krystalle von Azobenzoylinwasserstoff. Der so entstandene Benzoylinwassersoff war vielleicht von einer anderen Substanz begleitet, denn nach dem Behandeln mit Ammoniak und Auflösen in siedendem Alkohol setzten sich beim Erkalten zuerst kleine strahlige Massen ab, worauf der Azobenzoylinwasserstoff deutlich krystallisirte. In Schwefelsäure löst er sich ohne Färbung auf.

I. 0,300 gaben 0,920 Kohlensäure und 0,165 Wasser.
II. 0,300 „ 0,917 „ „ 0,167 „
0,300 gaben 20 C. C. Stickgas bei 20° und 0,760 M. = 23 C. C. bei 0°.

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden.	
				I.	II.
14 At. Kohlenstoff	1070	— 84,80	—	84,8	— 84,51
12 „ Wasserstoff	75	— 5,95	—	6,1	— 6,17
⅔ „ Stickstoff	117	— 9,25	—	9,7	— 9,70
	1262	— 100,00	—	100,6	— 100,38.

Diese Verbindung ist isomer mit dem Hydrobenzamid, dem Benzhydramid und dem Benzoinamid. Man kennt drei sauerstoffhaltige Verbindungen, die diesen stickstoffhaltigen correspondiren. Die dem Benzhydramid correspondirende ist unbekannt.

Die leichte Löslichkeit des Hydrobenzamids in Aether, seine octaedrische Krystallisation, seine Zersetzung durch

Salzsäure, Wärme u. s. w. unterscheiden es hinlänglich von dem Azobenzoylwasserstoff.

Das Benzhydramid weicht von dem letzteren hauptsächlich darin ab, dafs es durch Salzsäure unzersetzbar ist. — Das Benzoinamid ist durch seine fast gänzliche Unlöslichkeit von den drei damit isomeren Körpern hinlänglich unterschieden.

Ueber das Benzoyl, Benzoïn u. s. w.

Mittelst Benzoin und Schwefelammonium entsteht eine neue schwefelhaltige Verbindung, deren Analyse ich indessen nicht mittheile, da die untersuchte Substanz wahrscheinlich noch Benzoin enthielt.

Benzoyl und Ammoniak liefern bald diese, bald eine andere Verbindung. Schwefelammonium schien, selbst nach mehrmonatlichem Contact, keine Einwirkung darauf auszuüben. Das erste Mal, als ich das Benzoyl (Liebig's Benzil) erhielt, bereitete ich es mit Benzoin und Chlor. Seitdem fand ich es fertig gebildet in dem Bittermandelöl oder vielmehr in dem mit Kali und Eisenchlorür geschüttelten Oel. Um es zu gewinnen, wurde der Benzoylwasserstoff durch Destillation abgeschieden und der Rückstand in der Retorte erkalten gelassen, wo er fest wurde. Durch Krystallisationen aus Aether erhielt ich daraus ein Gemenge von Benzoin und Benzoyl, in welchem das letztere ohngefähr $^1/_{20}$ von dem Gewicht des Oels betrug.

Bei Behandlung von Bittermandelöl mit Chlorschwefel erwärmt sich die Masse bedeutend; das Oel setzt beim Kaltwerden Krystalle von benzoësaurem Benzoylwasserstoff (benzoate d'hydrure) ab. Das von diesen Krystallen getrennte Oel gestand bei Berührung mit Schwefelammonium und Alkohol, nach zwei Tagen in sehr feinen Nadeln, die wahrscheinlich eine neue Verbindung waren; sie gingen mir durch einen Zufall verloren.

Digitized by Google

Der rectanguläre benzoësaure Benzoylwasserstoff veränderte sich bei dreimonatlicher Berührung mit Ammoniak und Alkohol, selbst beim Erwärmen nicht.

Man kann nach der Anzahl der mit dem Hydrobenzamid isomeren Verbindungen vier sauerstoffhaltige Typen annehmen, an welche sich die stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen des Bittermandelöls anreihen. Die dem Benzhydramid entsprechende ist allein unbekannt; sie lassen sich auf folgende Art zusammenstellen:

I.	Benzoyl	$C_{14} H_{10} O_2$	unbekannt.
	Azobenzoyl	$C_{14} H_{10} N_2$	
	Benzoësäure	$C_{14} H_{10} O_2 + O$	
	Azotide benzoïque . .	$C_{14} H_{10} N_2 + N$	
	Benzoylwasserstoff . .	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$	
	Azobenzoylwasserstoff .	$C_{14} H_{10} N_2 + H_2$	Hydrobenzamid.
	Sulfobenzoylwasserstoff	$C_{14} H_{10} S_2 + H_2$	
	Sulfazobenzoylwasserstoff	$C_{14} H_{10} S_2^1 N_2^1 \} + H_2$	
II.	Benzoylin		unbekannt.
	Benzoylinwasserstoff . . .	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$	
	Azobenzoylinwasserstoff .	$C_{14} H_{10} N_2 + H_2$	
III.	Unbek. Wasserstoffverbindg.	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$	rohes Oel.
	Benzhydramid	$C_{14} H_{10} N_2 + H_2$	
IV.	Benzil	$C_{14} H_{10} O_2$	Benzoyl.
	Benzilwasserstoff	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$	Benzoin.
	Azobenzilwasserstoff . . .	$C_{14} H_{10} N_2 + H_2$	Benzoinamid.
	Azobenzil	$C_{14} H_{10} N_2$	
	Azobenzoid	$C_{14} H_{10} N_2 NH_2^1$	
	Azobenzoidin	oder:	
	Azobenzoilid	$(C_{14} H_{10} N_2, N + C_{14} H_{10} N_2, H_2)$.	

(Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. I. p. 291.)

Digitized by Google

Untersuchungen über die Einwirkung des Kali's auf den Camphor;

von *Z. Delalande.*

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, welcher die Hrn. Dumas und Stafs bei ihren schönen Arbeiten über die Alkohole geleitet hat, suchte ich auszumitteln, ob der Camphor gegen Kali sich ähnlich verhalte, insofern er in einiger Hinsicht dieser Klasse von Verbindungen nahe steht. Ich leitete Camphordampf über ein Gemenge von auf ohngefähr 300 — 400° erhitztem Kali und Kalk, das zusammengeschmolzen und dann in Stücke zerbrochen war. Der Camphor verband sich völlig mit dem Kali, ohne dafs sich ein Gas entwickelte. Das Gemenge wurde mit kochendem Wasser behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, und mit einer Säure gesättigt; es setzte sich eine saure, weifse, krystallinische Substanz ab, die, nach dem Waschen und Trocknen, sich ohne Rückstand destilliren liefs.

Das so erhaltene Produkt krystallisirt aus Alkohol und namentlich aus einem Gemenge von Alkohol und Aether sehr leicht. Die Säure hat ohngefähr die Consistenz des Camphors, röthet schwach Lacmus und neutralisirt die Basen vollkommen. Die damit angestellten Analysen führten mich zu der Formel $C_{20}\ H_{36}\ O_4$. Es ist die des Camphors plus 2 At. Wasser. Das Kali wirkt demnach auf den Camphor anders ein, als auf die Alkohole. Der Camphor gehört einer eigenthümlichen Gruppe von Verbindungen an, an welche sich ohne Zweifel noch viele ihm analoge Körper anschliefsen werden.

Die *Campholsäure*, wie ich diesen neuen Körper nennen will, ist nicht allein interessant durch ihre Bildungsweise, sondern auch durch die sehr merkwürdigen Umwandlungen,

Digitized

welche sie erleiden kann. Unglücklicherweise konnte ihre Untersuchung nicht so weit verfolgt werden, als es wünschenswerth war, da ihre Darstellung weniger leicht ist, als es den Anschein hat. Läfst man das Gemenge von Kalk und Kali bei gewöhnlichem Druck auf den Camphor wirken, so erhält man nur schwierig etwas Campholsäure. Operirt man dagegen in einer verschlossenen Röhre, so geht die Zersetzung viel leichter vor sich. Läfst man den Camphordampf in der Röhre mehrmals über das erhitzte Gemenge hin und zurück streichen, so wird eine beträchtliche Quantität davon zersetzt und man kann 5 — 6 Gramm reiner Säure aus einer einzigen Verbrennungsröhre gewinnen. Durch den starken, im Innern der Röhren eintretenden Druck werden sie aber öfters gesprengt und die Producte herausgeschleudert.

Die Campholsäure schmilzt bei 80°, siedet unverändert bei 250°, ist unlöslich in Wasser, welchem sie aber einen schwachen aromatischen Geruch ertheilt, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aether.

I. 0,300 durch bloſse Fällung erhaltene Campholsäure gaben 0,288 Wasser und und 0,768 Kohlensäure.

II. 0,300 vorher sublimirte Säure gaben 0,286 Wasser und 0,767 Kohlensäure.

III. 0,300 einer sublimirten, aus Alkohol krystallisirten und dann geschmolzenen Säure gaben 0,290 Wasser und 0,767 Kohlensäure.

Diese Analysen gaben in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . .	70,83	—	70,74	—	70,74
Wasserstoff . .	10,63	—	10,58	—	10,73
Sauerstoff . . .	18,54	—	18,68	—	18,53
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Nach der Formel $C_{20} H_{32} O_2 + H_4 O_2$ oder $C_{20} H_{36} O_4$ berechnet, erhält man:

		in 100 Th.
20 At. Kohlenstoff	1530,4	— 71,02
36 — Wasserstoff	225,0	— 10,40
4 — Sauerstoff	400,0	— 18,58
	2155,4	— 100,00.

Campholsaures Silberoxyd. Durch Zersetzung von neutralem campholsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man dieses Salz in käsigen, weifsen Flocken, die sehr leicht salpetersaures Silberoxyd einschliefsen. Um es rein zu erhalten, mufs man es trocknen, zerreiben, und von neuem waschen.

I. 0,316 gaben 0,122 metallisches Silber.

II. 0,735 „ 0,412 Wasser und 1,159 Kohlensäure.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1530,4	— 43,78	— 43,6
34 — Wasserstoff	212,5	— 6,00	— 6,2
4 — Sauerstoff	400,0	— 11,54	— 11,6
1 — Silber	1351,6	— 38,68	— 38,6
	3494,5	— 100,00	— 100,0.

Campholsaurer Kalk. Dieses Salz ist schneeweifs, krystallinisch, löslich in Wasser, leichter in kaltem als in heifsem. Man erhält es durch Fällen einer kochenden, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Auflösung von campholsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium. Es wird mit kochendem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

0,400 gaben 0,237 Wasser und 0,836 Kohlensäure.

1,201 „ 0,415 schwefelsauren Kalk.

Man erhält dafür folgende Zusammensetzung, wenn man den Kohlenstoff in der Voraussetzung berechnet, dafs der Kalk als neutrales kohlensaures Salz in der Verbrennungsröhre zurükblieb.

Digitized by Google

		berechnet.		gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1530,4	— 60,9	—	60,75
36 — Wasserstoff	224,6	— 8,9	—	9,00
4 — Sauerstoff	400,0	— 16,0	—	16,05
1 — Kalk	356,0	— 14,2	—	14,20
	2511,0	— 100,0	—	100,00.

Die Zusammensetzung der Säure und der untersuchten Salze wäre also folgende:

Campholsäure . . . . $C_{20} H_{34} O_3$; H_2O

Campholsaurer Kalk . . $C_{20} H_{34} O_3$, CaO, H_2O

Campholsaures Silberoxyd $C_{20} H_{34} O_3$, AgO.

Um diese Resultate einer weiteren Controle zu unterwerfen wurde die Dampfdichte der Campholsäure ausgemittelt.

Uebergewicht des Ballons	0,517
Vorum des Ballons	201 C. C.
Zurückgebliebene Luft	0
Temperatur des Bads	287°
Barometer	0m,760
Temperatur der Luft	14°
Gewicht des Liters Dampf	7,871
Dampfdichte	6,058.

Die Rechnung giebt:

20 Vol. Kohlenstoffdampf	16,864
36 — Wasserstoff	2,477
4 — Sauerstoff	4,410
	23,751

$$\frac{23{,}751}{4} = 5{,}938.$$

Campholen.

Die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Campholsäure scheint nicht blos auf einer Entziehung der Elemente des Wassers zu beruhen; man müfste dann einen Kohlenwasserstoff, $C_{20} H_{28}$, also das Camphogen erhalten. Der Versuch gab ein anderes Resultat.

Destillirt man Campholsäure über wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, die durch eine neue Destillation gereinigt constant bei 135° kocht.

I. 0,212 gaben 0,248 Wasser und 0,668 Kohlensäure.

II. 0,275 „ 0,315 „ „ 0,868 „

Diefs entspricht:	I.	II.
Kohlenstoff	87,2	— 87,3
Wasserstoff	12,9	— 12,7
	100,1	— 100,0.

Die analysirte Materie ist offenbar ein Kohlenwasserstoff; es läfst sich indessen das Verhältnifs von Kohlenstoff zum Wasserstoff durch 2 Formeln ausdrücken, über deren Richtigkeit die Analyse nicht genau entscheidet. Nämlich:

4 At. Kohlenstoff	306,08	— 87,5
7 — Wasserstoff	43,75	— 12,5
	349,83	— 100,0.
4½ At. Kohlenstoff	344,34	— 87,4
8 — Wasserstoff	50,00	— 12,6
	394,34	— 100,0.

Die Dampfdichte dieser Flüssigkeit zeigt aber, dafs das letztere Verhältnifs das richtige ist, und sie die Formel C_{18} H_{32} hat.

Uebergewicht des Ballons	0,194
Temperatur des Bads	190°
Volum des Ballons	178 C. C.
Barometer	0m,753
Thermometer	17°
Zurückgebliebene Luft	43 C. C.
Gewicht des Liters Dampf	5,655
Dichtigkeit des Dampfs	4,353.

Die Rechnung giebt:

18 Vol. Kohlenstoffdampf	15,1776	
32 — Wasserstoff	2,2016	
	17,3792	
	$\frac{17,3792}{4}$	= 4,344

Die Gleichung $C_{20}\ H_{36}\ O_4 - H_4\ O_2 - C_2\ O_2 = C_{18}\ H_{32}$ erklärt die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffs aus der Campholsäure.

Campholon.

Destillirt man campholsauren Kalk, so erhält man ein Oel, welches das Campholon zu seyn scheint.

0,263 gaben 0,275 Wasser und 0,787 Kohlensäure.

Diefs entspricht:

Kohlenstoff	82,8
Wasserstoff	11,6
Sauerstoff	5,6
	100,0.

Das Campholon, $C_{19}\ H_{34}\ O = C_{20}\ H_{34}\ O_2 - C\ O_2$, müfste enthalten:

19 At. Kohlenstoff	1453,8	— 82,3
34 — Wasserstoff	212,5	— 12,0
1 — Sauerstoff	100,0	— 5,7
	1766,3	— 100,0.

Die Zusammensetzung des von Fremy dargestellten Camphron's entfernt sich zu sehr von den obigen Zahlen, als dafs man beide Producte mit einander verwechseln könnte.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. I. p. 120.)

Ueber eine neue aus dem Camphen entstehende Säure;

von *Demselben.*

Dumas hat bekanntlich den aus dem Camphor durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure entstehenden Kohlenwasserstoff Camphen (Camphogen) genannt. Ich war

durch die Bereitung dieses Körpers in gröfserer Quantität in den Stand gesetzt, ihn einigen Versuchen zu unterwerfen; sein Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure, welche damit eine neue, deutlich krystallisirbare Salze bildende Säure erzeugt, macht den Hauptgegenstand dieser Notiz aus. Ich führe zuerst die Analyse des Camphens, das zu meinen Versuchen diente, so wie das spec. Gew. seines Dampfes an.

Das analysirte Camphen war fünfmal über wasserfreie Phosphorsäure destillirt; sein spec. Gew. war bei 13° = 0,860 und sein Siedpunkt constant bei 175° C.

0,307 gaben 0,287 Wasser und 0,990 Kohlensäure.

Diefs entspricht:		berechnet.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . .	1530,40	— 90,3	— 90,04
28 — Wasserstoff . . .	174,72	— 9,7	— 10,30
	1705,12	— 100,0	— 100,34.

Die Bestimmung der Dampfdichte gab folgendes Resultat:

Uebergewicht des Ballons	0,355
Volum	153 C. C.
Temperatur des Bads (Lufttherm.) . .	190° C.
Zurückgebliebene Luft	2,5 C. C.
Temperatur der Luft	12° C.
Barometerstand	0,755
Gewicht des Liters Dampf	= 6,21
Spec. Gewicht	= 4,78

Die Rechnung giebt:

20 Vol. Kohlenstoffdampf	16,864
28 — Wasserstoff	1,926
	18,790
	$\frac{18,790}{4}$ = 4,697

Erwärmt man Camphen mit etwas überschüssiger rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, so verschwindet es nach und nach, ohne Freiwerden von schwefliger Säure,

Digitized by Google

unter Bildung einer neuen Säure. Beim Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder -Bleioxyd erhält man lösliche Salze, die beim Erkalten der etwas concentrirten Auflösung krystallisiren. Ich nenne diese neue Säure *Camphenschwefelsäure.*

Camphenschwefelsaures Bleioxyd. Man erhält dieses Salz in perlmutterglänzenden Blättchen durch Sättigen der vorher etwas verdünnten schwefelsauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, Verdampfen des Filtrats und Umkrystallisiren der zuerst erhaltenen Krystalle aus heifsem Wasser.

0,400 gaben 0,168 Wasser und 0,495 Kohlensäure.

0,420 „ 0,180 schwefelsaures Bleioxyd.

0,400 gaben, mit kohlensaurem Natron zersetzt, 0,271 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht:

		berechnet.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1530,40	— 34,4	— 34,2
34 — Wasserstoff . . .	212,16	— 4,5	— 4,6
2 — Schwefel	402,32	— 9,0	— 9,4
9 — Sauerstoff	900,00	— 20,7	— 20,0
1 — Bleioxyd	1395,00	— 31,4	— 31,8
	4439,88	— 100,0	— 100,0.

Es ergiebt sich hieraus die Formel $C_{20} H_{34} S_2 O_5$, PbO, $+H_2O$, wenn man eine den naphtalinschwefelsauren Salzen analoge Constitution annimmt.

Bei dem Austrocknen des Salzes im Liebig'schen Apparat verloren 1,796 Salz bei 120°, 0,186 = 10,3 pCt. Wasser.

Das Salz war unverändert geblieben. Ein Verlust von 4 At. beträgt 10,1 pCt.; das camphenschwefelsaure Bleioxyd ist also, bei 120° getrocknet, nach der Formel $C_{20} H_{34} S_2 O_5 + PbO$ zusammengesetzt.

Camphenschwefelsaurer Baryt. Man erhält ihn ähnlich wie das Bleisalz in krystallinischen Blättchen. Er schmeckt im ersten Moment sehr unangenehm bitter, nach 1—2 Mi-

Digitized by

nuten aber süfs, zuckerartig, lakrizähnlich; das Kalksalz verhält sich gerade so.

9,74 krystallisirtes Salz gaben 0,353 Wasser und 0,961 Kohlensäure.

0,432 gaben 0,173 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht der Formel $C_{20}\ H_{26}\ S_2\ O_5,\ BaO,\ 4\ H_2O$, welche giebt:

		berechnet.		gefund.
20 At. Kohlenstoff . . .	1530,40	— 37,20	—	36,0
34 — Wasserstoff . . .	212,16	— 5,13	—	5,3
1 — Baryt	1069,41	— 26,00	—	26,1
2 — Schwefel	402,32	31,67	—	32,6
9 — Sauerstoff	900,00			
	4114,29	— 100,00	—	100,0.

Camphenschwefelsäure. Durch Zersetzen von camphenschwefelsaurem Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen der Auflösung im leeren Raum erhält man die Säure in kleinen zerfliefslichen Krystallen.

Behandelt man Camphen mit rauchender Salpetersäure in der Wärme, so verwandelt es sich in eine weifse, feste Materie, die in der Säure krystallinisch wird. Diese noch nicht weiter untersuchte Materie enthält Stickstoff.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. 1. p. 308).

Nachtrag zu vorstehender Abhandlung;

von *Ch. Gerhardt* und *A. Cahours*.

In unserer Arbeit über das Römisch Kümmelöl *) haben wir men $C_{20}\ H_{28}$ = 4 Vol. Dampf beschrieben, das identisch mit Dumas's Camphen zu seyn schien. Wir haben seither Gelegenheit gehabt, das spec. Gew. dieses

*) Annal. Bd. XXXVIII. S. 67.

Kohlenwasserstoffs im flüssigen Zustande auszumitteln; wir fanden es 0,860 bei 14°. Delalande fand für das Camphen 0,860 bei 15°. Die Uebereinstimmung ist vollkommen. Wir haben ebenfalls den Siedpunkt des Cymens bestimmt und ihn bei 175°, also gerade wie bei dem Camphen gefunden.

Das Cymen und Camphen haben also dieselbe Dichtigkeit im flüssigen und dampfförmigen Zustande, denselben Siedpunkt und dieselben chemischen Eigenschaften, was uns veranlafst, diese Körper als wirklich identisch zu betrachten.

(Ebendaselbst T. I. p. 372.)

Einige Thatsachen zur Geschichte der Citronsäure;

von *R. F. Marchand.*

In dem Archiv der Pharmacie Bd. XXIII. S. 266. sucht Wackenroder zu beweisen, dafs es nur ein einziges krystallisirtes Hydrat der Citronsäure gebe, welches nach der Formel C_{12} H_{16} O_{14} zusammengesetzt ist und dafs dieses Hydrat dasjenige sey, welches immer im Handel vorkomme und nach der von Brooke beschriebenen Form krystallisirt sey. Diese Ansicht hat Wackenroder durch eine Analyse unterstützt, welche, wie er sagt, überraschend genau mit der Formel übereinstimmt.

Es sind dabei freilich 7,2 pCt. Wasser, die durch Hitze ausgetrieben sind, ehe die Säure sich zerlegte, als grosscopisch anhängend betrachtet worden und ein späte Verlust von 2,4 pCt. geradezu als entwichene Zersetzungeprodukte bezeichnet worden. Dieſs schon würde unser Mifstrauen hierüber rechtfertigen, wenn nicht aufserdem andere, eben-

falls sehr genaue Beobachter, wie z. B. Berzelius, sehr entschieden eine ganz andere Meinung ausgesprochen hätten.

Bei den Versuchen, welche ich angestellt habe, und die ich schon früher zu einem anderen Zweck ausführte, später aber, durch Wackenroder's Abhandlung veranlafst, noch mehrmals wiederholte, erhielt ich folgende Resultate:

Käufliche Citronsäure, welche nicht weiter getrocknet wurde, gab bei der Analyse 34,45 pCt. Kohlenstoff und 4,86 pCt. Wasserstoff; sie enthielt wahrscheinlich noch etwas Wasser, das mechanisch anhing; sie wurde umkrystallisirt und zwar bei einer Temperatur, welche 60° nicht erreichte. Die Krystalle, welche die Brooke'sche Form besafsen, wurden gepulvert, zwischen Löschpapier stark ausgepreßt und gaben dann 34,72 pCt. Kohlenstoff und 4,60 pCt. Wasserstoff. Ein ähnliches Resultat wurde noch drei Mal erhalten mit drei verschiedenen Bereitungen. Es entspricht vollkommen der Formel C_{12} H_{20} O_{16}. Bringt man die Krystalle in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, so verlieren sie 2 At. Wasser oder 8,5 pCt., ganz wie es Berzelius beim Erhitzen fand. Die jetzt entstandene Verbindung hat die Zusammensetzung, welche Wackenroder's Säure besafs, nämlich C_{12} H_{18} O_{14}.

Es giebt aber in der That noch eine krystallisirte Säure, welche eben diese Zusammensetzung, C_{12} H_{18} O_{14}, zeigt, die zwar nicht im Handel vorkommt, aber *sehr leicht* zu erhalten ist, wenn man eine concentrirte Auflösung der Säure bei 100° bis zur Krystallhaut abdampft und dann den ersten Anschufs sammelt; dieser stellt gewöhnlich kleine, schwer bestimmbare Krystalle dar, welche, wie sich G. Rose überzeugt hat, ganz andere Krystalle, als die Brooke'schen sind. Nachher schiefst die erste Verbindung auch an. Dieser Form schreibt Berzelius die Zusammensetzung C_{12} H_{18} O_{15} $=$ C_4 H_6 O_5 zu, indessen nur in Folge einer Wasserbestim-

Digitized by Google

mung, welche er durch Erhitzen der Säure mit Bleioxyd ausführte. Die Säure ist aber in der That nach der Formel $C_{12}\ H_{16}\ O_{14}$ zusammengesetzt; ich erhielt bei einer Analyse 37,87 pCt. Kohlenstoff und 4,30 pCt. Wasserstoff. Vier andere stimmten genau damit überein.

Die 14 pCt. Wasser, welche Berzelius durch Bleioxyd austrieb, rühren offenbar davon her, dafs er die Säure $C_{12}\ H_{16}\ O_{14}$ in $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$ umänderte, dabei würden fast genau 14,0 pCt. Wasser ausgeschieden.

Ich kann also als festgestellt ansehen, dafs die Säure, welche aus der Auflösung unter 60° anschiefst, die Zusammensetzung $C_{12}\ H_{20}\ O_{16}$ besitzt, dafs diese auch die käufliche ist und dieselbe, welche Brooke beschrieb, dafs sie im Vacuum über Schwefelsäure 2 At. Wasser verliert und dann aus $C_{12}\ H_{16}\ O_{14}$ besteht, dafs ferner diese Zusammensetzung auch der bei 100° krystallisirten Säure zukommt, welche eine andere Krystallform besitzt, als jene.

Versuche und Resultate über die Löslichkeit der Harnsäure;

von *A. Lipowitz.*

Die Löslichkeit der Harnsäure in einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron und Borax wiederholend, suchte ich die Quantitäten der Auflösungsmittel zu bestimmen und wurde dabei auf einige neue, wie ich glaube nicht uninteressante Thatsachen, welche sowohl chemisch als vielleicht auch therapeutisch zu berücksichtigen sind, geführt. Meine Versuche sind fast nur mit solchen Substanzen vorgenommen, die bei ihrer Anwendung auf den thierischen Organismus keinen schädlichen Einfluss ausüben kön-

Digitized

nen; die der ätzenden Alkalien wurde daher gar nicht berücksichtigt.

Zu den Versuchen war die verwendete Harnsäure aus den Excrementen einer Boa Constrictor dargestellt und chemisch rein.

Von dem einfachen und doppelt kohlensaurem Kali und Natron war ein Theil nöthig, um in 99 Theilen destillirtem Wasser zwei Theile Harnsäure zu lösen. Sollte die Auflösung erfolgen, so mufste das Ganze bis zum Siedepunkt erhitzt werden; wobei dann Kohlensäure ausgetrieben und ein rein harnsaures Alkali nach dem Erkalten in schneeigen, warzenförmigen Krystallen sich ablagert, welches eine bedeutende Menge Wasser enthält. Getrocknet werden die harnsauren Alkalisalze in Wasser schwer löslich. Am vortheilhaftesten ist es, die Lösung der kohlensauren Alkalien vorher im kochenden Wasser zu bewirken und dann erst die Harnsäure zuzusetzen. Mischt man Harnsäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, besonders letzterem, und erhitzt dann erst die Mischung mit Wasser, so wird nur wenig harnsaures Salz gelöst, während der gröfste Theil des Salzes in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und wahrscheinlich eine saure unlöslichere und eine basische löslichere Verbindung sich gebildet hat.

Da die kohlensauren Salze der Alkalien erst dem Kochpunkt nahe von der Harnsäure zersetzt werden, so scheint diese eine Analogie mit einigen anorganischen Säuren zu besitzen, deren Verwandtschaftskräfte in höherer Temperatur wirksam sind. Bei niederer Temperatur wird daher auch bedeutend mehr kohlensaures Salz zur Auflösung der Harnsäure erfordert, wobei eine Verbindung von Harnsäure mit kohlensaurem Alkali erfolgen soll, die aber von mir krystallisisch nicht dargestellt werden konnte.

Dafs die Harnsäure, welche für sich selbst in kochendem

Digitized by

Wasser schwer löslich, in höherer Temperatur aus einigen Salzen, die eine organische andere schwache Säure besitzen, diese auszutreiben im Stande ist und sich mit der Basis dann verbindet, zeigt folgender Versuch. Kocht man eine Auflösung eines neutralen (dieselbe kann auch schwach sauer seyn) essigsauren Alkalisalzes, z. B. essigsaures Kali, und setzt eine entsprechende Menge Harnsäure der kochenden Lösung hinzu, so wird dieselbe gelöst und eine starke Reaction freier Essigsäure (war die Salzlösung neutral) tritt auf. Beim Erkalten hingegen wird fast reine Harnsäure ausgeschieden, mit der nur wenig Kali verbunden ist, weshalb die Flüssigkeit auch eine schwache Reaction auf Essigsäure behält.

Die Löslichkeit der Harnsäure in Boraxlösungen geht keineswegs so weit als die in kohlensauren Alkalilösungen. Ein Theil Borax in 90 Theilen Wasser gelöst, vermag nur wenig mehr als einen Theil Harnsäure zu lösen, die Lösung erfolgt aber, wie schon Böttger gezeigt hat, bei einer niedrigeren Temperatur. Aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten eine sehr gelatinöse Verbindung von Harnsäure mit Natron, welche als ein Hydrat von saurem harnsaurem Natron zu betrachten ist. Verbrennt man das ausgepreſste und getrocknete harnsaure Natron, so erhält man kohlensaures Natron, welches stark mit Säuren braust und alkalisch reagirt. Die von dem harnsauren Natron getrennte Flüssigkeit läſst, auf Zusatz einer stärkeren Säure, ebenfalls noch Harnsäure fallen.

Eine Boraxlösung mit Boraxsäure versetzt, löst dieselbe Menge Harnsäure und setzt nach dem Erkalten die Harnsäure, an Natron gebunden, vollkommen ab, so daſs in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Harnsäure durch Zusatz einer anderen Säure abgeschieden werden kann.

Da die Harnsäure, wie vorher bemerkt, bei erhöhter

Digitized

Temperatur in Auflösungen stärkere Säuren austreibt, so dürfte auch die Boraxlösung von ihr ähnlich zersetzt werden. Es wird sich wahrscheinlich basisch harnsaures Natron in der heifsen Auflösung bilden und borsaure Harnsäure, die sich beim Erkalten in saures harnsaures Natron und ein Doppelsalz von borsaurem Natron mit borsaurer Harnsäure trennen. Die Zersetzung dürfte, wie folgendes Schema zeigt, stattfinden:

Es geben $2(NaO, 2BO_3)$ und $\overline{U}$.

Erhitzt $2(NaO, \overline{U}) + (\overline{U}, 4BO_3)$

Beim Erkalten $NaO, 2\overline{U} + (NaO, 2BO_3 + \overline{U}, 2BO_3.)$

Nach dem eben Vorgelegten wäre zur Ausziehung der Harnsäure aus harnsauren Secretionen, Boraxlösung nur in der Art zu verwenden, dafs die harnsäurehaltige Auflösung noch heifs mit Chlorwasserstoffsäure versetzt würde, um die gelöste Harnsäure rein zu fällen und diese durch heifses Wasser von etwa mit ausgeschiedener Boraxsäure zu befreien.

Es scheint die Harnsäure besonders da saure Salze zu bilden, wo sie sich, bei Zersetzungen, mit einer Basis ausscheiden kann, welche vorher an eine stärkere Säure gebunden war, wie diefs das Folgende zu bestätigen scheint.

Identisch mit der Auflöslichkeit in Boraxlösung, verhält sich die Beobachtung der Löslichkeit der Harnsäure in phosphorsaurem Natron. Ist das phosphorsaure Natron ($2NaO + P_2O_5 + H_2O$), wie es meistens in Apotheken vorkommt, von basischer Natur, so löst es eine nicht unbedeutende Menge Harnsäure beim Siedepunkt der Flüssigkeit auf und setzt beim Erkalten einen voluminösen krystallinischen Niederschlag von Harnsäure mit Natron ab; die Flüssigkeit wird sauer und läfst auf Zusatz von Salzsäure gleichfalls noch Harnsäure fallen. Eine saure Auflösung des phosphor-

Digitized by Google

sauren Natrons löst weniger Harnsäure auf und verhält sich wie eine saure Boraxlösung zur Harnsäure.

Die bei meinen Versuchen gewonnene Harnsäure zeichnete sich stets durch ihre compactere krystallinische Form aus; war hingegen mit ihr eine geringe Menge einer Base verbunden, so waren die Niederschläge immer sehr voluminös.

Da die Verbindungen der Harnsäure mit dem Lithion so viel ich weifs noch nirgends untersucht wurden, so stellte ich auch damit Versuche an, welche mich zu interessanten Resultaten führten, die das Lithion als ein Nomen et Omen bezeichnen, wenn wir dessen Vermögen, Harnsäure aus Harnsteinen zu lösen, berücksichtigen.

Kohlensaures Lithion, welches für sich schwer im kochenden Wasser löslich, und über 200 Theile davon erfordert, wird von der Harnsäure, wenn dieselbe sich gleichfalls in der Flüssigkeit suspendirt befindet, beim Erwärmen bis zur Temperatur der Blutwärme sehr leicht gelöst.

Ein Theil kohlensaures Lithion und ein Theil Harnsäure lösen sich leicht in 90 Theilen Wasser, bei einer Temperatur von einigen 40° R. vollkommen klar auf, und bleiben auch nach dem Erkalten gelöst. Bis zum Siedpunkt erhitzt, löst ein Theil Lithion in 90 Theilen Wasser, fast 4 Theile Harnsäure unter starker Kohlensäure-Entwicklung auf; erkaltet gesteht diese Auflösung zu einer gelatinösen Masse, welche sich beim Erwärmen sehr leicht wieder auflöst.

Eine gesättigte Auflösung von kohlensaurem Lithion mit der gröfsten Menge Harnsäure, giebt in gelinder Wärme verdampft, ein weifses körniges krystallinisches Salz von harnsaurem Lithion, welches keine Spur von Kohlensäure enthält. Das harnsaure Lithion löst sich, wenn dasselbe nicht zu stark ausgetrocknet, bei einer Temperatur von 40° R.

Digitized by Google

in 60 Theilen Wasser leicht auf, und scheidet sich beim Erkalten nicht ab.

Kaustisches Lithion löst ungefähr 6 Theile Harnsäure auf, und stellt ein gleiches, wie das durch Zersetzung des kohlensauren Lithions gewonnenes Salz dar.

Das harnsaure Lithion, vollkommen getrocknet bei erhöhter Temperatur, verliert im Verhältnifs wie die übrigen alkalischen harnsauren Salze, seine leichte Löslichkeit, bleibt aber von den mir bekannten harnsauren Salzen das löslichste.

Um die quantitative Zusammensetzung kennen zu lernen, wurden 0,45 Gram. harnsaures Lithion, die vorher bei 100° C. in einem Liebig'schen Trockenapparat, wie ihn derselbe in der organischen Chemie zur Austrocknung von Substanzen empfiehlt, gehörig ausgetrocknet waren, in einem Silbertiegel vollkommen verbrannt und hinterliefsen 0,165 Gram. kohlensaures Lithion, das 0,0651 Gram. Lithion entspricht. Demnach sind in 100 harnsaurem Lithion 14,4 Lithion und 85,54 Harnsäure enthalten; es entspricht mithin der Sauerstoff von der Basis dem Dreifachen von der Säure, da die Atomzahl der Harnsäure nach Liebig's Analyse 1061,23 ist, = C_5 N_4 H_4 O_3.

Aus gereinigten Schlangenexcrementen wird mit einer kohlensaures Lithion enthaltenden Flüssigkeit, sehr leicht die Harnsäure unter Zurücklassung der geringen Unreinigkeiten gelöst, und natürlich in einer bedeutend gröfseren Menge als Kali, Natron oder Boraxlösung es vermögen.

Aus einem Harnstein, der aus phosphorsaurer Ammoniak-, Talk- und Kalkerde zusammengesetzt war, und in 100 41,01 verbrennbare Substanz enthielt, welcher zwar mit Salpetersäure die bekannte characteristische Harnsäure-Reaction zeigte, sich aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure fast vollkommen löste und nur eine schwach opalisirende Flüssigkeit zeigte, konnte durch Kochen mit Kalilauge, wegen

Digitized by Google

der geringen Menge der Harnsäure, dieselbe nicht nachgewiesen werden. Ein Theil des Harnsteins aber mit kohlensaurem Lithion fein zerrieben und mit Wasser gekocht, gab nach dem Filtriren auf Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen Niederschlag, der sich als reine Harnsäure erwies.

Durch die grofse Verwandtschaft, welche die Harnsäure zum Lithion zeigte, wurde ich veranlafst, selbst Mineralverbindungen, die Lithion enthielten, damit zu behandeln, und war nicht wenig überrascht, als ich Lithion-Glimmer (Lepidolith), derselbe war pfirsichblüthroth, körniger Textur, von Rapena in Mähren, welcher mir bei einer früheren Analyse 2½ pCt. Lithion gezeigt, mit Harnsäure kochte, nachdém derselbe vorher auf's feinste im Achat-Mörser zerrieben und geschlämmt war, und nun nach dem Filtriren eine wasserhelle Flüssigkeit erhielt, die erkaltet mit Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen Niederschlag von Harnsäure lieferte.

Um mich noch vollkommner von einer Zersetzung des kieselsauren Lithions durch Harnsäure zu überzeugen, machte ich mehrere Versuche mit dem an Lithion reichhaltigeren Spodumen; dieser war grünlich weifs, krystallinisch blättrig aus Tyrol. Der Spodumen wurde auf's feinste im Achatmörser zerrieben und geschlämmt, und konnte für sich schwer abfiltrirt werden, da er vermöge seiner Feinheit stark durchs Papier ging. Sobald aber der feingeschlämmte Spodumen mit einer entsprechenden Menge Harnsäure gekocht wurde, konnte das Ganze leicht filtrirt werden, und schon während des Erwärmens sah man die vorher gleichförmig suspendirte Flüssigkeit, durch die Einwirkung der Harnsäure auf die feinsten Theilchen des Spodumens, wie einen Niederschlag sich schnell absetzen.

Zwei Grammen auf's feinste geschlämmter Spodumen, gaben mit ungefähr einem Gramm Harnsäure gekocht, nach

dem Filtriren und Erkalten auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag, der getrocknet 0,07 Gramm. Harnsäure betrug. Das gelöste Lithion betrug natürlich nur sehr wenig, und war daher sehr schwer quantitativ zu bestimmen. Die geringe Menge des Lithions läfst sich dadurch wohl erklären, dafs die Harnsäure nur auf die im höchst feinen Zustande befindlichen Theile des Spodumens zersetzend einwirkte, wie das schon aus dem vorher Gesagten erhellt.

Kieselsäure, wie dieselbe durch Zersetzung von Silicaten bei Analysen gewonnen wird, äufserte auf Harnsäure keine Einwirkung, weshalb ich der Harnsäure ein Aufschliefsen der Lithionsilicate, befinden diese sich im feinvertheiltesten Zustande, zuschreibe.

Die beobachtete Löslichkeit der Harnsäure in einer gährungsfähigen Zuckerlösung ist so unbedeutend, dafs sich auf den thierischen Organismus daraus kaum eine Wirkung erwarten läfst; höchstens wohl nur, wenn überhaupt die Alma mater Natur im thierischen Organismus stets nach chemischen Principien handelt, dürfte eine weitere Fortbildung von fester Harnsäure verhindert werden.

Nicht unbedeutend dagegen ist die Auflöslichkeit der Harnsäure in nicht gährungsfähigen Zuckerlösungen, besonders in einer mäfsig verdünnten und erwärmten Auflösung von Oelsüfszucker, woraus aber beim Erkalten der gröfste Theil der Harnsäure sich wieder absetzt. Mannazucker löst ebenfalls einen Theil Harnsäure, jedoch nicht in so grofser Menge, als es das Glycerin vermag; vielleicht dürfte daher die Manna als Versuchsanwendung der medicinischen Praxis zu empfehlen seyn.

Ueber die Zersetzbarkeit der harnsauren Alkalien beim Glühen;

von *Demselben.*

Durch Hrn. Prof. Liebig's Wunsch wurde ich veranlafst, die Rückstände der harnsauren Alkalien nach dem Glühen, welche ich als kohlensaure Alkalien erkannt hatte, nochmals einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Bekanntlich hat Hr. Prof. Liebig früher gezeigt, dafs Kali mit Harnsäure geglüht, ein Gemenge von Cyankalium, cyansaurem und kohlensaurem Kali gab, welches in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, den deutlich reizenden Geruch der Cyansäure zeigt; und darauf mit Kalihydrat die saturirte Flüssigkeit behandelt Ammoniak zu erkennen gab, das, durch die Zerlegung der Cyansäure entstanden, vor der Sättigung mit Salzsäure nicht nachzuweisen war.

Es war mir auffallend, dafs ich bei mehreren Versuchen, wobei ich die harnsauren Salze des Kali's, Natrons oder Lithions in einem flachen offenen Metalltiegel von Platina oder Silber verbrannte, im Rückstande nur kohlensaure Alkalien erhielt. Der Verbrennungsprocefs war so sorgfältig wie möglich unter Zutritt der Luft bewirkt. Die erhaltenen kohlensauren Alkalien gaben beim Sättigen mit verdünnter Chorwasserstoffsäure nur Kohlensäure, keinen Cyangeruch, und darauf bei Behandlung mit Kalkhydrat nur zuweilen eine Spur von Ammoniak; dieses war aber dann nicht durch den Geruch, sondern allein durch schwache Salmiakbildung beim Nähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes zu erkennen. Mit Eisenlösung oder Zusatz von Säure konnte gleichfalls kein Cyanmetall nachgewiesen werden.

Durch dieses Verhalten der geglühten harnsauren Alkalien wurde ich bewogen, trockne harnsaure Alkalien in ei-

Digitized

nem bedeckten Tiegel zu glühen bis keine flüchtigen brennbaren Theile mehr entwichen und der Rückstand eine schwarze kohlige Masse war. Aus dieser kohligen Substanz die im Wasser löslichen Theile aufgenommen und filtrirt, entwickelte verdünnte Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen Geruch nach Cyansäure und darauf mit Kalkhydrat behandelt, einen starken ammoniakalischen Geruch. Mit Eisenoxydoxydullösung, gab der gelöste Rückstand, auf Zusatz von schwacher Salzsäure, schönes Berlinerblau.

Ich dehnte meine Versuche auch auf Mischungen von Harnsäure mit Alkalien aus, wobei ich dieselben Resultate erhielt. Im Silbertiegel geschmolzenes Kali wurde mit Harnsäure versetzt und offen geglüht; es wurde dabei nur kohlensaures Kali erhalten. Wurde die Mischung aber bedeckt geglüht, so erhielt man, wie oben, eine Cyankalium, kohlensaures oder cyansaures Kali enthaltende schwarze kohlige Masse, die mithin alle Producte, und zwar in reichlicher Menge enthielt, welche durch Hrn. Prof. Liebig früher schon nachgewiesen worden sind.

Es wäre sonach, zur quantitativen Bestimmung der Basen in den harnsauren Alkalien, ein gut geleiteter Verbrennungsprocefs eine unerläfsliche Bedingung, dann aber können dieselben, gewifs ohne Fehler zu begehen, aus den erhaltenen kohlensauren Alkalien berechnet werden.

Verhalten des Alloxans beim Sieden mit Wasser.

Wenn man eine *concentrirte* Auflösung von *reinem* Alloxan kocht, so fängt sie bald an Kohlensäure zu entwickeln, was sehr lange dauert. Sie giebt dann mit Baryt einen tief

Digitized by

blauen Niederschlag und mit kohlensaurem Ammoniak eine reichliche Krystallisation von Murexid. Beim Erkalten und noch während des Kochens setzt sie eine grofse Menge Alloxantin ab, von dem vorher keine Spur vorhanden war, was die Bildung des Murexids erklärt; sättigt man die Mutterlauge mit Ammoniak, so bekommt man oxalursaures Ammoniak.

3 Atome Alloxan geben:

2 At. Alloxantin	=	$C_{16}\ H_{10}\ N_8\ O_{10}$
1 — Parabansäure	=	$C_6\ H_4\ N_4\ O_6$
2 — Kohlensäure	=	$C_2\ O_4$
3 At. Alloxan	=	$C_{24}\ H_{24}\ N_{12}\ O_{30}$.

W. und L.

Ueber die neuen platinhaltigen Salzbasen.

(Aus Berzelius's Jahresbericht Jahrg. XXI., von Dr. Wiggers übersetzt.)

Im Jahresberichte 1840, Seite 269, erwähnte ich einer neuen, von Gros dargestellten Klasse von Platinsalzen, die nach den damit angestellten Analysen betrachtet werden konnten als Verbindungen von 1 At. eines Ammoniumoxydsalzes mit 1 At. Platinchlorürsemid; z. B. $N_2\ H_8\ O,\ SO_3 + Pt\ Cl_2,\ N_2\ H_4$. Ueber diese Salze sind neue Versuche von Reiset*) angestellt worden. Derselbe hat gefunden, dafs das Platinchlorür-Ammoniak, das bekannte von Magnus entdeckte grüne Salz, wenn es sehr lange mit kaustischem Ammoniak gekocht, und das Ammoniak dabei zuweilen ersetzt wird, sich zuletzt vollkommen auflöst und dafs aus der Flüssigkeit nach hinreichender Concentrirung die Verbindung auskrystallisirt. Sie ist in Wasser löslich und daraus durch

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXXIV. S. 111.

Alkohol fällbar, sie zersetzt sich bei + 250° in Ammoniak, Salmiak und metallisches Platin. Sie besteht aus $PtCl_2$ + 2 N_2 H_6. Reiset betrachtet sie als das Radikal von Gros's Salzen und giebt an, dafs diese entstehen, wenn sich dieser Körper mit 1 At. Sauerstoff verbindet, zu $PtCl_2$, N_4 $H_{12}O$, welches in diesen Salzen mit der Säure zusammentritt; denn wenn es sich, sagt er, mit Salpetersäure verbindet, so entwickelt sich ein wenig Stickoxydgas und das salpetersaure Salz schiefst darauf an, und Chlorgas in die Lösung dieses Körpers geleitet, verbindet sich damit direct zu der Gros'schen Chlorverbindung. Dieses bestätigt also ganz, wenigstens dem Anschein nach, die von Gros aufgestellte und von Liebig unterstützte Idee von einer aus Platin, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Salzbasis.

Aber Reiset*) hat darauf eine andere Entdeckung gemacht, die mir das Räthsel vollkommen zu lösen scheint. Wird die Lösung des eben beschriebenen Körpers in Wasser mit der Lösung eines Silbersalzes, z. B. mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich reines Chlorsilber ab und aus der verdunsteten Lösung schiefst, wenn kein Ueberschufs von Silbersalz hinzugekommen war, ein Salz an, welches in dem einen Falle aus PtO, N_4 H_{12}, H_2O, N_2O_5 und in dem andern Falle aus demselben basischen Körper, verbunden mit Schwefelsäure, besteht. Wird das schwefelsaure Salz mit concentrirtem Barytwasser vermischt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr gefällt wird, so erhält man die Basis frei in der Flüssigkeit, aus der sie durch Verdunstung krystallisirt dargestellt werden kann. Sie besteht aus PtO + 2 N_2 H_6 + H_2O. Beim Erhitzen dieser Krystalle geht das Wasser weg und PtO + 2 N_2 H_6

*) Privatim mitgetheilt von Pelouze, in dessen Laboratorium die Versuche angestellt worden sind.

bleibt zurück. Dieser Körper ist basischer wie Ammoniak, kaustisch fast wie Natronhydrat, und zieht aus der Luft so schnell Kohlensäure an, dafs seine Lösung mit derselben Vorsicht verdunstet werden mufs, wie die der kaustischen Alkalien im Allgemeinen. In dieser Form bildet er Salze mit allen Säuren, aber er nimmt zur Bildung eines neutralen Salzes nur 1 At. Säure auf, wiewohl er auch saure Salze bilden kann; mit Kohlensäure z. B. giebt er sowohl ein Carbonat als auch ein Bicarbonat. Mit Alkalien kann er gekocht werden, ohne dafs Ammoniak weggeht.

Versucht man sich einen rationellen Begriff von der Natur dieser Salzbasis zu machen, so scheint es mir in die Augen fallend, dafs nur das eine der darin enthaltenen Ammoniak-Aequivalente hier als Salzbasis wirkt, d. h. mit Wasserstoffsäuren Ammonium und mit Sauerstoffsäuren Ammoniumoxyd bildet. Die krystallisirte kaustische Basis enthält 1 At. chemisch gebundenen Wassers, was beweist, dafs hier das Ammoniumoxyd sich in einem von Säuren ungebundenen Zustande erhält, woraus sich dann seine Eigenschaft, kaustischer als Ammoniak zu seyn, leicht erklärt. Aber welche Rolle spielt hier das andere Ammoniak-Aequivalent? Es ist klar, dafs es sich mit dem Platinoxydul verbunden hat zu Platinoxydul-Ammoniak, welches hier der eigentlichen Basis in ihre Verbindungen folgt, gleichwie ähnliche Verbindungen mit Säuren diesen in ihre Salze folgen, z. B. in allen Salzen der Indigschwefelsäure, Naphtalinschwefelsäure, Benzoëschwefelsäure. Diese Salze bestehen also aus einem Ammoniaksalz, unabscheidbar verbunden mit Platinoxydul-Ammoniak, $PtO, N_2 H_6$, welches durch stärkere Basen zugleich mit der Basis von der Säure abgeschieden wird.

Die Basis in Gros's Salzen ist ebenfalls eine ganz ähnliche, aber der fremde, von dem Ammoniumoxyd untrennbare Körper ist hier, wenn anders die Analysen zuverlässig

sind, Platinchlorür-Amid. Daher entsteht, wenn man das lösliche $Pt\,Cl_2 + 2\,N_2\,H_6$ mit Salpetersäure behandelt, Stickoxydgas durch Oxydation eines Aequivalents Wasserstoff, um das Salz $Pt\,Cl_2, N_2\,H_4 + N_2\,H_6\,O, N_2\,O_5$ zu bilden; aber Chlor verbindet sich damit direct zu $Pt\,N_2\,H_4 + N_2\,H_6\,Cl_2$.

Wir haben also hier zwei Klassen von Salzen, in welchen Ammoniak als Basis verbunden ist mit einem anderen Körper, ohne dafs seine basischen Eigenschaften durch diese Verbindung aufgehoben werden, und welches bei der Vereinigung mit Säuren mit dem Salze verbunden bleibt. Werfen wir, versehen mit dieser Erfahrung, einen Blick auf die vegetabilischen Salzbasen, so zeigt es sich, dafs auch diese Verbindungen von Ammoniak mit einem anderen Körper seyn müssen, der die Verbindung damit nicht verläfst und welcher in alle Salze mit übergeht. Wenn dann in eine oder in mehrere von diesen Pflanzenalkalien zugleich eine so beschaffene Ammoniakverbindung eingeht, dafs das Ammoniak darin nicht Basis ist, so wird der unbestreitbare Fall eintreten, dafs die Basis in ihrer Zusammensetzung doppelt so viel Stickstoff enthält, wie die, nach der Sättigungscapacität berechnete ausmachen müfste. Gleichwie die unorganischen Basen, verlieren auch mehrere von den organischen Basen beim strengen Trocknen das Wasser, welches das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt.

Reiset hat aufserdem bemerkt, dafs die nun angeführten Salze, im aufgelösten Zustande sich überlassen, metallisches Platin absetzen, ohne dafs sich dabei ein Ammoniaksalz bildet. Die Umstände, unter welchen dieses stattfindet, konnten nicht nach Belieben hervorgebracht werden. Er schliefst inzwischen daraus, dafs es noch eine andere Klasse von Salzen geben müsse, die aus $Pt\,O_2 + 4\,N_2\,H_6$, verbunden mit Säuren, bestehen können.

In dem Maafse, als Verbindungen dieser Art zahlreicher werden, wird es nöthig, für diese Verbindungsarten bestimmte Namen zu haben. Um mich dabei an bereits gemachte Versuche zu halten, möchte ich mich des von Gerhardt (Jahresbericht 1841, S. 281) gemachten Vorschlags bedienen und das Wort *copulé* anwenden. Ich will es mit *gepaart* übersetzen. Eine gepaarte Säure ist also eine Säure, die sich mit einem anderen Körper verbindet, der sich von der Säure nicht abscheidet, wenn man sie mit einer Basis sättigt, der aber auch nicht zur Vergröfserung oder Verminderung der Sättigungscapacität derselben beiträgt. In dem ersteren Falle, wo die Sättigungscapacität vergröfsert wird, hat man eine Doppelsäure, in welcher beide die Basis sättigen, im letzteren Falle hat man es dagegen mit einem sauren Salz zu thun, z. B. wie die Weinschwefelsäure. Die Naphtalinschwefelsäure, Indigschwefelsäure, Pikrinsalpetersäure sind gepaarte Säuren, gleichwie die eben erwähnten Basen gepaarte Basen sind. Es ist hier das Ammoniak, welches die gepaarte Basis ist; aber wir werden weiter unten bei den Metamorphosen der Spiraeasäure und des Senföls Fälle kennen lernen, wo aller Wahrscheinlichkeit nach auch Metalloxyde gepaarte Basen bilden können. Der Körper, welcher sich so mit einer Säure oder einer Base unabscheidbar verbunden hat, könnte *Paarling* genannt werden; so ist z. B. der Indigo der Paarling der Indigschwefelsäure, das Platinoxydul-Ammoniak der Paarling in der eben beschriebenen, von Reiset entdeckten Base.

Ueber das Harmalin;

von *Fr. Goebel* in Dorpat.

Mit dem Namen Harmalin habe ich einen neuen Farbstoff belegt, welchen ich in den Samen von Peganum Harmala (tartarisch: Zyserlik) am 22. December 1837 entdeckte. Dieser Farbstoff erscheint in seinem isolirten Zustande in durchscheinenden, ins Bräunlich-gelbe spielenden Krystallen. Die Krystalle sind rhombische Säulen mit ein- und zweigliedrigen Octaëderflächen. Er besitzt einen schwach bittern, hinterher etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack, färbt den Speichel citrongelb ist in Wasser und Aether schwer löslich, in Alkohol jedoch leichter löslich und scheidet sich aus einer siedenden gesättigten Lösung in (wasserfreiem) Alkohol nach dem Erkalten krystallinisch ab.

Beim Erhitzen im Platinlöffel schmilzt derselbe zu einer braunrothen Flüssigkeit, stöfst unangenehm riechende weifse Dämpfe aus, entzündet sich endlich und hinterläfst eine glänzende Kohle, die aber bei fortgesetztem Erhitzen vollständig verbrennt. In einer pyrochemischen Glasröhre langsam bis zum Schmelzen erhitzt, wird er partiell zersetzt und es bildet sich ein weifses mehliges Sublimat.

Das Harmalin verhält sich basisch, stumpft die Säuren ab und bildet damit *gelbgefärbte*, gröfstentheils leichtlösliche, zum Theil krystallisirbare Salze, aus welchen es sich durch Aetzalkalien wieder unverändert abscheiden läfst.

In den Samen von Peganum Harmala kömmt das Harmalin, an Phosphorsäure gebunden, vor, als phosphorsaures Harmalin. Der wässrige Auszug der Samen verdankt dieser Verbindung seine gelbe Farbe und färbt mit Alaun gebeizte Zeuge schön gelb.

Durch Oxydation wird das Harmalin in ein herrliches

Digitized by

rothes Pigment verwandelt, das mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde gebeizte Seide und Wolle vom tiefsten Ponceau bis zum hellsten Rosenroth färbt. Dieses rothe Pigment habe ich *Harmala* genannt. Es bildet mit Säuren rothe Salze, ist im Wasser gänzlich unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol aber in allen Verhältnissen löslich.

Das Harmala ist dasselbe Pigment, das die Farbe und das Färbvermögen des Harmalaroths bedingt, desjenigen Farbmaterials, das ich bereits im Grofsen darstellte und von welchem vor zwei Jahren in dem Journale des russischen Ministeriums des Innern von mir ein Aufsatz erschien, und von welchem auch in den Journalen von Dingler und Erdmann Notizen gegeben wurden.

Harmalaroth nannte ich das zur technischen Benutzung, zum Färben von Zeugen zubereitete Pulver der Harmalasamen, in welchen durch chemische Behandlung das ursprünglich vorhandene *gelbe Pigment*, das phosphorsaure *Harmalin*, in das *rothe Pigment*, das phosphorsaure *Harmala* verwandelt worden ist. Das *Harmalaroth* besitzt eine braunrothe, gepulverter Cochenille nicht unähnliche Farbe und färbt mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonbeize versehene Seide und Wolle, je nach dem Grade der Verdünnung der mit einem Alaunzusatz bereiteten Abkochung, vom dunkeln Ponceau bis zum hellsten Blafsroth.

Das Peganum Harmala wächst in den südrussischen Steppen, besonders in der Krym, als ein sehr lästiges Unkraut, schlägt seine Wurzeln oft 2 — 3 Fufs tief in den Boden, verdrängt durch seinen üppigen Wuchs nutzbare Futtergewächse, während es selbst von keinem Thiere gefressen wird. Der Same dieser werthvollen neuen Färberpflanze kann jährlich zu hunderten von Centnern eingesammelt werden, ohne dafs man einen besondern Anbau der Pflanze

nöthig hätte, die ich, beiläufig gesagt, in den transwolgaischen Steppen, am nördlichen Ufer des Kaspischen Meeres, in der Gegend von Astrachan, in den Steppen des Dons und in denen der Krym häufig verbreitet gefunden habe. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dafs das Harmalaroth wegen seiner Reichhaltigkeit an Farbstoff, wegen seiner Wohlfeilheit und wegen der einfachen Art damit zu färben, eine sehr gesuchte Farbe werden wird, denn es steht zu erwarten, dafs dieses Pigment durch geeignete Beizen in noch andern Nüancen, als den durch Alaunbeize hervorgerufenen sich wird auf Zeugen befestigen lassen, sobald dasselbe in die Hände praktisch geübter Färber gelangt. Ueber die Benutzung des Harmalaroths zu dem Wiener- und Kugellack ähnlichen Fabrikaten, so wie zu Schminktafeln, die wegen der Aehnlichkeit mit der natürlichen gesunden Hautröthe, vielleicht dem Carmin in dieser Beziehung vorzuziehen seyn möchte, werde ich später die geeigneten Mittheilungen machen. Die fabrikmäfsige Darstellung der Farbe ist von mir bereits erprobt und bewährt gefunden worden, so dafs sich mit geringen Kosten bedeutende Massen erzeugen lassen; auch hat bereits auf Veranlassung Sr. Erlaucht des Herrn Finanzministers Grafen v. Cancrin, der jedem nützlichen Unternehmen seine Aufmerksamkeit schenkt, das Departement der Manufacturen und des Handels zur weitern Beprüfung von dem Pigmente Notiz genommen.

Das Harmalin gewinnt man aus dem gepulverten Harmalasaamen durch Präcipitation eines mit durch Essigsäure geschärftem Wasser in der Siedhitze bereiteten Auszugs mittelst Aetzkalilösung, nachheriges Auswaschen des Präcipitats mit Wasser und Auskochen mit entwässertem Weingeist. Sättigt man die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Harmalinkrystalle mit Essigsäure, digerirt hierauf mit Pflanzenkohle, präcipitirt nochmals mit Aetzkali oder hier auch mit

Digitized by Google

Ammoniak und behandelt das getrocknete Präcipitat mit Alkohol, so bekömmt man dasselbe vollkommen rein.

Dafür, dafs ich über die Umwandlung des Harmalins in Harmala hier nichts anführe, erbitte ich mir die gütige Nachsicht der Leser. Ich werde mich später defshalb rechtfertigen. Die vorstehende Notiz über die neuen Pigmente mufste ich aber vorläufig geben, um mir die Priorität einer bereits vor drei Jahren gemachten Entdeckung nicht entgehen zu lassen, da Hr. Adjunct Fritzsche in St. Petersburg, dem meine wissenschaftlichen und technischen Beschäftigungen mit Harmala recht wohl bekannt sind, ebenfalls die Saamen der Harmalapflanze, — ohne mir davon eine Notiz zu geben — in Untersuchung genommen hat.

Krystalle von künstlichem schwefelsaurem Bleioxyd;

von *Fr. Kuhlmann.*

Das schwefelsaure Bleioxyd bildet eine Mineralspecies, der man den Namen *Anglesit* gegeben hat, von Anglesea, wo man es zuerst gefunden hat. Nach Beudant sind die Krystalle Octaeder mit mehr oder weniger modificirter rectangulärer Basis, die von einem rechten rhomboidalen Prisma, von 103° 42′ und 76° 18′ oder auch von 101° 12′ und 78° 48′ abgeleitet werden können. Das spec. Gewicht ist 6,23 — 6,31; die Krystalle kommen zufällig mit Schwefelblei und Kupfererzen vor.

Künstlich wurde das schwefelsaure Bleioxyd bis jetzt nur als weifses, nicht krystallinisches Pulver erhalten; ich beobachtete die künstliche Bildung des krystallisirten in der letzten Zeit unter folgenden Umständen.

Ich liefs, in der Absicht, eine vollständigere Condensation der in den Bleikammern gebildeten Schwefelsäure zu bewirken, die aus Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser bestehenden Dämpfe aus den Kammern in grofse Kästen von Blei treten. In Folge der Verdichtung des gröfsten Theils der Schwefelsäure herrschte in diesem Gemenge die Untersalpetersäure vor und mufste also, bei Gegenwart von Wasserdampf, die Bildung einer grofsen Menge von Salpetersäure bedingen. Das Blei der Condensationskasten bedeckte sich durch die Einwirkung dieser ätzenden Dämpfe schon nach einigen Tagen mit einer dicken Schichte von vollkommen in Nadeln und Schuppen krystallisirtem, dem Chlorblei ähnlichen, schwefelsauren Bleioxyd.

Die Form dieser Krystalle ist schwer zu bestimmen; sie scheint sich der des natürlichen Salzes zu nähern, man beobachtet daran Prismen, die durch Pyramiden und treppenförmig übereinander gelagerte Tafeln begrenzt sind; das Salz ist wasserfrei und völlig reines, neutrales schwefelsaures Bleioxyd. Sein spec. Gewicht ist 6,961 — 6,936. Die Bildung des krystallisirten schwefelsauren Bleioxyds unter dem Einfluss der salpetrigsauren, von Schwefelsäure fast ganz freien Dämpfe der Bleikammern geht so rasch und in so reichlicher Menge vor sich, dafs dieser Weg der Condensation aufgegeben und durch einen anderen ersetzt werden mufste.

Aus den beobachteten Thatsachen ergiebt sich die praktische Folgerung, dafs die Conservation der Bleikammern bei der Schwefelsäurefabrication nur so lange stattfinden kann, als mit den salpetrigen Dämpfen fortwährend ein ziemlich grofser Ueberschufs von Schwefelsäure gemengt ist. *)

*) Hr. Delezenne, der diese Krystalle mit dem Polaroscop untersuchte, fand, dafs sie nicht doppelt brechend seyen und dafs sie folglich von einem regulären Octaeder sich ableiten lassen.

Digitized by Google

Die chemischen Laboratorien in Deutschland vor 40 Jahren.

(Scheerer's Journal der Chemie 4. Band. S. 675.)

In Leipzig und Wittenberg sollen, zufolge des Befehls Sr. Kurfürstlichen Durchlaucht zu Sachsen, chemische Laboratorien angelegt werden.

Der Redakteur bemerkt hierzu:

Also fängt man doch nach und nach auch in Deutschland an, es einzusehen, dafs es nicht hinlänglich ist, chemische Lehrstellen allein anzuordnen! Was möchte wohl Jemand, der die vielen öffentlichen Laboratorien in Frankreich, die blofs für den öffentlichen Unterricht bestimmt sind, gesehen hat, dazu sagen, dafs man in Deutschland öffentliche Professoren der Chemie *ohne Laboratorien* anstellt.

In einer Anmerkung zu dem Inhaltsverzeichnifs (S. 8.) sagt der Herausgeber: „„Sonderbar genug, dafs man von „„der Erfüllung dieses von ChurSachsens aufgeklärten Für„„sten so trefflichen Wunsches auch nichts weiter erfährt““.

Erst jetzt, unter der Regierung eines tiefern Kenners und erlauchtesten Beschützers und Beförderers der Naturwissenschaften scheint diesem so lange erkannten Bedürfnisse abgeholfen zu werden; nach Zeitungsnachrichten werden in Leipzig zwei neue Laboratorien, ein pharmaceutisches und ein analytisches technisches eingerichtet.

Giessen, gedruckt bei *Carl Lichtenberger.*

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. I.

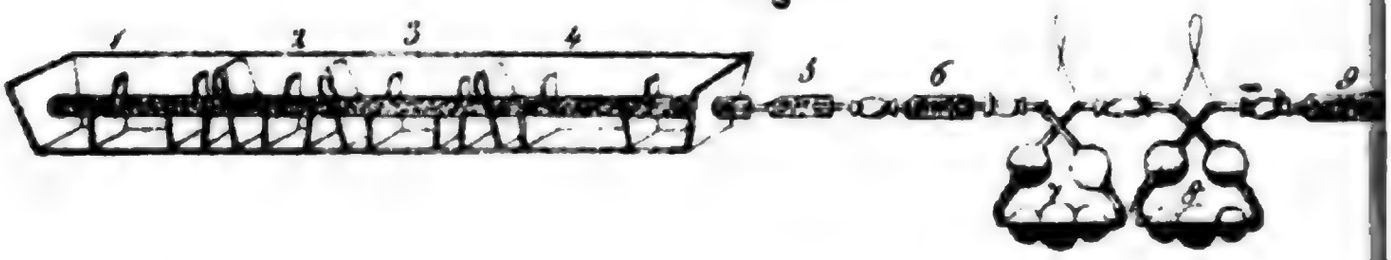


Fig. II

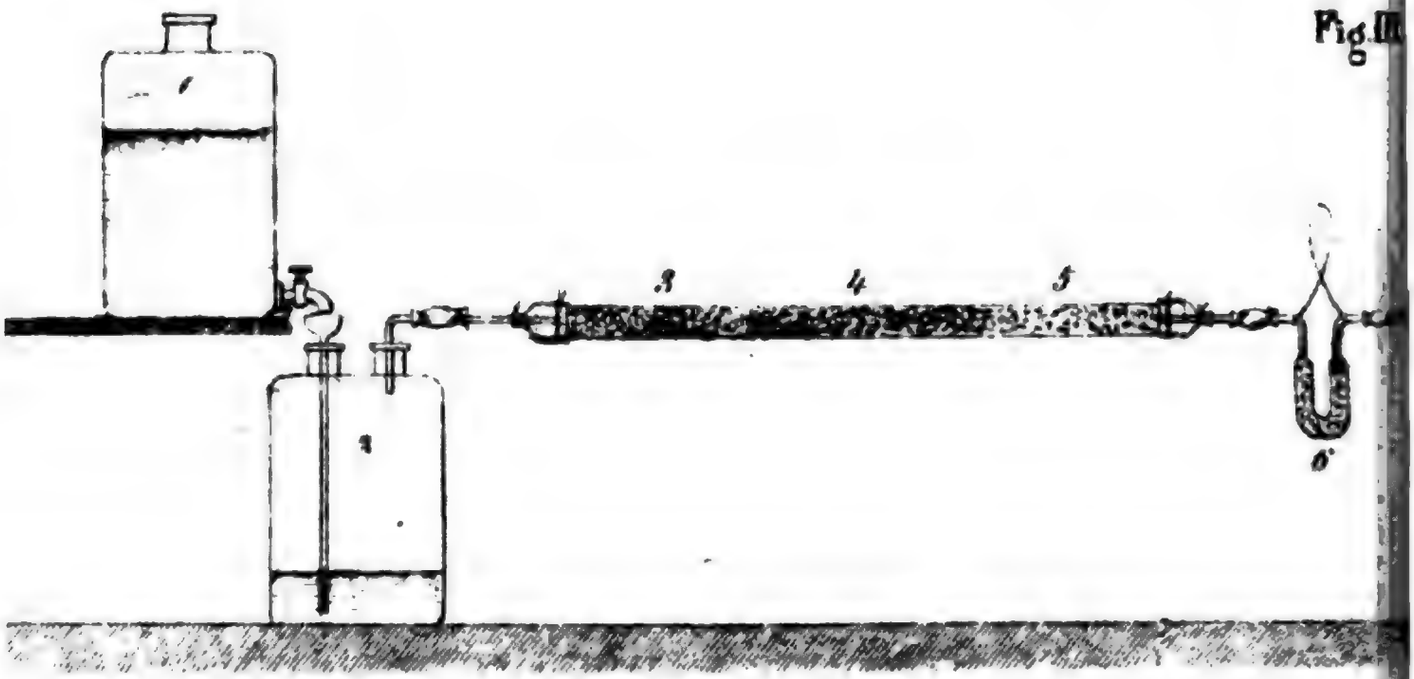


Fig I. Apparat zur Verbrennung des Graphits zu organ. Analyse

1 Chlorsaur Kali u Kupferoxyd
2 Kupferoxyd
3 Substanz
4 Kupferoxyd
5 Chlorcalcium
6 Schwefelsäure
7 1ter Natronapparat von Liebig
8 2ter do
9 Röhre mit Aetzkali
10 Aspirator mit Kali

Fig II Apparat zur organischen Analyse

1 Kupferoxyd und chlorsaur Kali
2 Oxyd
3 Substanz mit Oxyd gemengt
4 Oxyd
5 Chlorcalcium und Schwefelsäure
6 Apparat von Liebig
7 Alkalischer Bimsstein und trockenes Kali
8 Aspirator mit Kali

Digitized by Google

Fig. 1.

Fig. 2.

1. Schwimmerkammer.
2. Schwimmer.
3. Schwimmerachse.
4. Schwimmerhebel.
5. Schwimmerstange.
6. Hauptdüse.
7. Luftdüse.
8. Mischrohr.
9. Drosselklappe.
10. Drosselklappenachse.
11. Leerlaufdüse.
12. Leerlaufluftdüse.
13. Leerlaufgemischdüse.
14. Leerlaufgemischschraube.
15. Leerlaufluftschraube.
16. Leerlaufschraube.

Digitized by Google

RH.

Digitized by Google

RX 002 457 914

Digitized by Google